

**Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas  
unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente  
enriquecidos**

Luciano de Moura Guimarães

Dezembro de 2011

**Perfis de espalhamento Raman ressonante em estruturas  
unidimensionais de carbono: cadeias lineares e nanotubos quiralmente  
enriquecidos**

Luciano de Moura Guimarães

Orientador: Marcos Assunção Pimenta  
Co-orientador: Cristiano Fantini Leite

Tese apresentada ao Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Dezembro de 2011

Dedico este trabalho à minha família.

# Agradecimentos

---

Esta é, de certa forma, uma das partes mais difíceis, pois posso cometer a justiça de esquecer alguém. Mas, se esta injustiça acontecer, perdoem-me, não faço por mal.

Agradeço à minha família que, seja nos erros ou nos acertos, me proporcionou ser uma pessoa de bem e batalhadora.

Agradeço ao Marquim e ao Cris pela amizade, excelente orientação e por me mostrarem que para fazer ciência, além de uma postura sistemática, é necessária uma postura crítica. À Ariete que sempre esteve presente dando a maior força, por sempre torcer por mim e pelos bons momentos de amizade. Ao Gusta, Xubaka, Ado e ao Mário que me ensinaram muito, principalmente na fase inicial do meu doutorado. Aos nossos colaboradores Rodrigo, Pedro, Marciano, Shinohara, Strano, Federico, Aldo, Cacá, Adelina, Antônio, Saito,... À Mariana e à Ana do AFM e ao pessoal do Near-field, principalmente o Pedrão. Ao pessoal dos outros laboratórios que vez ou outra quebrou um galhão emprestando material. Ao Silvio que me ensinou muito sobre Laser.

Agradeço à Gláucia, Monique, Rafael, Amanda, Léo, Jonas, Sara, Bob, Jacaré (Rogério), Ana, Elie, Sangram, afinal, a todos do laboratório de espectroscopia Raman por fazerem deste laboratório um ótimo ambiente de trabalho e convivência.

Ao Júlio e ao Dudu meus amigos de curso e de república.

Às agências de fomento, FAPEMIG e CNPq, pelo suporte financeiro.

A todos, o meu muito obrigado!

# Resumo

---

Em experimentos de espalhamento Raman ressonante utilizando diversas linhas de laser, o perfil de intensidades dos espectros em função da energia de excitação está relacionado com a estrutura eletrônica e vibracional dos materiais. Neste trabalho nós medimos e interpretamos os perfis Raman ressonante para amostras de nanotubos de carbono de paredes simples quiralmente enriquecidas e perfis de ressonância para moléculas lineares de carbono do tipo poliinas alojadas no interior de nanotubos de paredes simples e duplas. Os resultados para as amostras de nanotubos quiralmente enriquecidas nos permitiram obter o comportamento Raman ressonante da banda G de nanotubos de quiralidades  $(n,m)$  específicas e revelaram um comportamento dispersivo discreto para a banda G', que não é evidenciado em resultados para amostras em feixes ou de dispersões contendo várias quiralidades. O perfil de ressonância da banda G é muito bem representado por um modelo totalmente quântico baseado em teoria de perturbação de terceira ordem dependente do tempo considerando diferentes tempos de vida para os processos de ressonância com o fóton incidente e espalhado. O tratamento totalmente quântico dispensa as aproximações necessárias para explicar o perfil de ressonância da banda G usando o modelo semi-clássico. Um estudo comparativo entre os perfis ressonantes dos modos de vibração das cadeias lineares de carbono alojados no interior de nanotubos mostrou que estes produzem efeitos de blindagem sobre os estados excitônicos dessas moléculas. Além disso, alterações na banda G dos nanotubos hospedeiros também mostram que há transferência de carga entre os sistemas molécula/nanotubo.

# Abstract

---

In resonant Raman scattering experiments using several laser lines, the intensity profile of the spectra as a function of the laser energy is related to the vibrational and electronic structure of the material. In this work, we have measured and interpreted the resonant Raman profiles for samples of chirality enriched single-walled carbon nanotube and for polyynes types linear carbon chains, confined inside of the single and double walled carbon nanotubes. The results for the chirality enriched samples reveal the resonant Raman behavior of the G band for nanotube with specific  $(n,m)$  chirality and show a dispersive discrete profile for the G' band, which cannot be observed in results for bundled samples or dispersions containing several chiralities. The resonant Raman profile of the G band is well represented by the full quantum-mechanical model based on third order time-dependent perturbation theory considering different lifetimes for the resonant processes with the incident and scattered photons, showing that it is not necessary to consider approximations in the semi-classical model. A comparative study of the resonant profiles of the vibrational modes of linear carbon chains inside of carbon nanotubes showed that there are screening effects on the excitonic states of these molecules due to the nanotube. In addition, changes in the G band of the nanotubes show that there is charge transfer between the molecule and the nanotube.

# Sumário

---

Agradecimentos .....	II
Resumo .....	III
Abstract .....	IV
Sumário .....	V
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO .....	1
CAPÍTULO 2 – ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE .....	6
2.1 – Espalhamento Raman .....	7
2.2 – Seção de choque de espalhamento e intensidade Raman .....	13
2.2.1 – Teoria semi-clássica para a seção de choque .....	15
2.2.2 – Teoria totalmente quântica para o espalhamento Raman... ..	19
2.3 – Instrumentação .....	24
CAPÍTULO 3 - NANOTUBOS E POLIINAS: ESTRUTURAS UNIDIMENSIONAIS DE CARBONO .....	30
3.1 – Nanotubos de carbono .....	31
3.2 – Dispersão eletrônica e de fônons para nanotubos de carbono .	35
3.2.1 – Dispersão de elétrons .....	35
3.2.2 – Dispersão de fônons .....	38
3.3 – Espalhamento Raman em nanotubos de carbono .....	40
3.4 – A banda G de grafenos e nanotubos de carbono e o acoplamento elétron-fônon .....	44
3.5 – Amostras de nanotubos quiralmente enriquecidas .....	47
3.6 – As poliinas .....	50
3.7 – Propriedades de simetria, vibracionais e eletrônicas das poliinas do tipo $C_{2n}H_2$ .....	51
3.8 – Síntese de poliinas do tipo $C_{2n}H_2$ .....	57

3.9 – Poliinas encapsuladas em nanotubos de carbono .....	59
CAPÍTULO 4 – ESPECTROSCOPIA RAMAN EM NANOTUBOS QUIRALMENTE ENRIQUECIDOS .....	62
4.1 – As amostras. ....	63
4.2 – Perfis Raman ressonante das bandas RBM e caracterização das amostras.....	64
4.3 – Banda G e perfis de ressonância assimétricos .....	71
4.4 – Dispersão discreta da banda G' .....	78
CAPÍTULO 5 – POLIINAS ENCAPSULADAS POR NANOTUBOS DE CARBONO .....	86
5.1 – As amostras .....	87
5.2 – Poliinas encapsuladas em nanotubos de carbono de paredes simples. ....	88
5.3 – Poliinas encapsuladas em nanotubos de carbono de paredes simples com diferentes distribuições de diâmetros. ....	90
5.4 – Comportamento Raman ressonante das poliinas.....	97
5.5 – Poliinas encapsuladas em nanotubos de carbono de paredes duplas.....	100
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	107
Referências .....	111

# CAPÍTULO

# 1

## INTRODUÇÃO

---

Neste capítulo é feita uma introdução sobre nanociência e a importância de sistemas unidimensionais do ponto de vista acadêmico e de aplicações tecnológicas. É discutido também como a espectroscopia Raman se encaixa no contexto da nanociência e qual a relevância dos estudos realizados neste trabalho.

“Os princípios da física, tanto quanto posso ver, não falam contra a possibilidade de se manipular as coisas átomo a átomo. Não é uma tentativa de violar qualquer lei, mas é algo que, em princípio, pode ser feito, e que, na prática, não foi feito porque somos grandes demais.” - disse Feynman numa palestra à Sociedade Americana de Física em 1959, em que discutia a possibilidade de se manipular átomos ou moléculas individualmente a fim de se construir máquinas em escala molecular, computadores menores e colocar uma enciclopédia inteira na cabeça de um alfinete [1]. Muito do que era ficção científica naquela época, hoje é realidade e Feynman ficaria feliz em ver que suas previsões estão se concretizando em nossa constante busca pela máxima miniaturização dos materiais e dispositivos. Sistemas pequenos ocupam menos espaço, gastam bem menos matéria prima e consomem menos energia e, a cada dia, novas tecnologias vão surgindo para satisfazer à famosa lei de Moore que sugere que o número de transistores por unidade de área, no interior dos circuitos integrados, deve dobrar a cada 2 anos.

Em 1959, um computador ocupava um prédio inteiro e precisava de muita energia para funcionar. Desde aquela época as técnicas de litografia e manipulação dos materiais evoluíram tanto que atualmente chegamos à nanoescala. Neste campo, a ordem de grandeza das coisas em relação ao metro é comparável a um grão de areia de 1 mm para uma praia de 1000 km de extensão. Nesta escala, a física quântica tem um papel importante e fenômenos fora de nossa concepção cotidiana podem acontecer. O entendimento destes fenômenos e o estudo de nanoestruturas definem a chamada nanociência e abrem caminho para novas aplicações dando origem à nanotecnologia. A nanotecnologia já está presente em diversos produtos e a cada dia aumenta sua participação em nossa vida abrangendo diversas áreas desde a medicina [2] até a construção civil [3], passando pelos processadores com transistores de 22 nm e telas sensíveis ao toque baseadas em grafeno [4].

Ainda existe muita ficção científica associada à nanotecnologia, como a possibilidade de se construir nano-robôs ou nano-fábricas auto replicáveis que poderiam ser programados para produzir qualquer coisa átomo-a-átomo e ainda realizar tarefas específicas no interior do corpo humano em nível celular ou mesmo produzir alimentos e energia a partir disto. No entanto, o principal

desafio da nanociência atualmente é proporcionar um completo entendimento sobre os materiais e suas propriedades na nanoescala e também responder a perguntas relacionadas a como estes nanomateriais vão impactar nossa vida e nosso planeta, uma vez que estas estruturas são tão pequenas, na maioria das vezes, apresentam um comportamento muito diferente do esperado macroscopicamente. Há muita preocupação sobre, por exemplo, o impacto dos nanomateriais em nossa saúde já que eles são pequenos o suficiente para atravessar qualquer barreira biológica. Observe na Figura 1.1 que o tamanho de algumas nanoestruturas pode chegar a ser mais de 1000 vezes menores que o tamanho de uma célula e 100 vezes menores que um vírus. Não há ainda estudos conclusivos a respeito dos efeitos toxicológicos dos nanomateriais e, na literatura é possível encontrar poucos estudos, muitas vezes controversos, envolvendo testes em animais [5-8]. Portanto, nós temos ainda muito a aprender em nanociência e cada trabalho neste ramo é uma gota preenchendo o oceano necessário ao entendimento e ao desenvolvimento da nanotecnologia.

Devido à baixa dimensionalidade dos nanomateriais, efeitos de confinamento tendem a aparecer fazendo com que tanto os elétrons quanto os fônons apresentem comportamentos singulares que podem inclusive melhorar o desempenho e a eficiência de uma variedade de produtos ou até mesmo

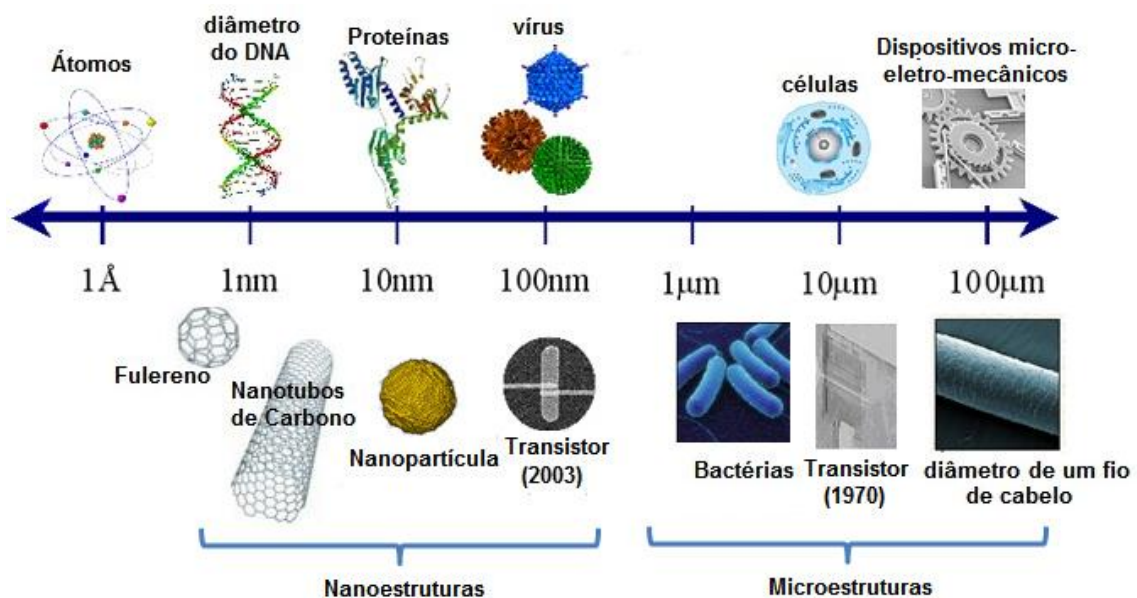


Figura 1.1 – Ordem de grandeza de diversas estruturas.

permitir a criação de novos produtos até então inconcebíveis. Dentro deste cenário, se destacam estruturas unidimensionais como os nanotubos de carbono e cadeias lineares de carbono. Um nanotubo de carbono corresponde a uma rede hexagonal de átomos de carbono, de espessura atômica (grafeno), enrolada na forma de um cilindro de diâmetro nanométrico. As propriedades do nanotubo dependem fortemente de como esta rede é enrolada. Um nanotubo pode ser metálico ou semicondutor, é muito mais resistente que o aço e, ao mesmo tempo, muito mais leve, e ainda é um excelente condutor de calor. Além das possíveis aplicações na fabricação de dispositivos eletrônicos, os nanotubos encontraram forte aplicação na melhoria das propriedades mecânicas de compósitos. Quanto às cadeias lineares de carbono, podemos dizer que estas estruturas são uma interessante alternativa para aplicações como fios moleculares ou fios semicondutores cujo gap pode ser ajustado pelo tamanho da cadeia e servem como um excelente protótipo para estudos de sistemas estritamente unidimensionais.

Em nosso trabalho foi utilizada a espectroscopia Raman para estudar estes dois sistemas de carbono de baixa dimensionalidade. Primeiramente apresentaremos o estudo de nanotubos de carbono com diâmetros inferiores a 1 nm com quiralidades bem definidas e, em seguida, de cadeias lineares de carbono (entre 1 e 2 nm de comprimento) aprisionadas no interior de nanotubos também de carbono.

A espectroscopia Raman é uma técnica de espalhamento inelástico de luz e é uma das principais técnicas para obtenção de informações eletrônicas e estruturais de materiais. Ela nos fornece uma impressão digital do material em estudo e informações físicas e químicas, podendo ser utilizada inclusive para monitoramento *in situ* de processos. Sendo assim, o campo de aplicabilidade desta técnica abrange desde estudos de pigmentos em obras de arte [9, 10], arqueologia [10], biologia [11], até aplicações forenses [12]. Esta técnica, não destrutiva e rápida, é amplamente utilizada no estudo de materiais baseados em carbono e, no caso dos nanotubos de carbono, nos fornece informações sobre sua estrutura atômica, eletrônica, bem como informações relevantes sobre defeitos, deformações, transferência de carga, etc... [13]. A

espectroscopia Raman é ressonante quando a energia da luz incidente ou da luz espalhada coincide com uma transição eletrônica do material em estudo.

Este trabalho contribuiu para a compreensão de perfis Raman ressonante dos nanotubos de carbono a partir dos espectros de amostras de nanotubos quiralmente enriquecidas. Além disto, estudamos os efeitos do confinamento de cadeias lineares de carbono no interior de nanotubos e qual a dependência destes efeitos com o diâmetro dos nanotubos. O trabalho foi dividido em 5 capítulos. No capítulo 2, foi feito um apanhado histórico, teórico e experimental sobre espectroscopia Raman (ressonante e não ressonante), onde foi apresentada a evolução dos principais modelos teóricos e o aparato experimental utilizado para obtenção de nossos resultados. No capítulo 3 são apresentados os principais aspectos físicos e químicos sobre nanotubos de carbono e cadeias lineares de carbono do tipo  $C_{2n}H_2$ . Foram discutidas as propriedades vibracionais e eletrônicas necessárias ao entendimento dos nossos resultados, bem como os métodos empregados para a obtenção das amostras de nanotubos quiralmente enriquecidas e das cadeias lineares de carbono confinadas no interior de nanotubos ( $C_{2n}H_2@nanotubo$ ). Os nossos resultados são mostrados e discutidos nos capítulos 4 e 5. O capítulo 4 apresenta um estudo dos perfis de ressonância Raman obtidos a partir das amostras de nanotubos quiralmente enriquecidas, e estes resultados são interpretados em termos da teoria da perturbação dependente do tempo de terceira e de quarta ordens. No capítulo 5 são apresentados e discutidos os perfis Raman ressonante dos modos vibracionais das cadeias lineares de carbono ( $C_{10}H_2$  e  $C_{12}H_2$ ) aprisionadas no interior de nanotubos de carbono de paredes simples e duplas. Os estudos revelam uma forte influência dos diâmetros dos nanotubos sobre as transições eletrônicas ativadas pela quebra de simetria destas moléculas e também transferência de carga entre os dois sistemas. Por fim, no capítulo 6 são feitas as conclusões e considerações finais.

# CAPÍTULO

# 2

## ESPECTROSCOPIA RAMAN RESSONANTE

---

Este capítulo faz um apanhado histórico, teórico e experimental sobre a espectroscopia Raman ressonante e não ressonante. Apresento aqui um resumo da evolução dos principais modelos teóricos e o aparato experimental utilizado para obtenção dos nossos resultados.

## 2.1 – Espalhamento Raman

---

As primeiras investigações sobre espalhamento de luz foram feitas em 1868 por Tyndall que observou que a luz branca espalhada por partículas muito pequenas se tornava parcialmente polarizada e azulada quando observada a  $90^\circ$  da direção da luz incidente. Isto o levou a concluir que a cor azulada do céu deveria ser devido a um espalhamento da luz do sol na atmosfera. Em 1899, Lord Rayleigh corroborou com a ideia mostrando que a intensidade da luz espalhada é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda, o que ficou conhecido como lei de Rayleigh [14].

Em 1923, o físico Adolf Smekal estudou a luz espalhada por um sistema de dois níveis quantizados e previu a existência de bandas laterais no espectro de espalhamento para a luz monocromática. Este efeito foi confirmado em 1928 por Raman e Krishnan em um experimento que consistia em fazer uma luz monocromática atravessar um líquido purificado [14-16]. Raman observou que uma pequena parte da luz monocromática espalhada pelo líquido mudava de cor, demonstrando assim o efeito que ganhou o seu nome. Concomitantemente, Landsberg e Mandelstam descobriram o mesmo efeito no quartzo [14-16].

Após 1930, o desenvolvimento experimental do espalhamento Raman permaneceu praticamente estagnado até 1961 com a invenção do laser de Hélio-Neônio e o subsequente desenvolvimento dos espectrômetros ópticos e das técnicas de detecção. Estes avanços deram uma enorme alavancada nos estudos de espalhamento de luz e consolidaram a espectroscopia Raman como uma técnica versátil de grande aplicabilidade [14, 17, 18].

Atualmente existem mais de 20 modalidades de espectroscopia Raman [19], cada qual com seu propósito específico. Assim, por exemplo, as técnicas de Raman ressonante e SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) visam o aumento de sinal, enquanto que o espalhamento micro-Raman e o TERS (*Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*) fornecem melhor resolução espacial. Há também a Espectroscopia Raman resolvida no tempo e técnicas

Raman que se baseiam em efeitos não lineares. Algumas modalidades podem ser combinadas entre si para determinadas aplicações.

O efeito Raman pode ser explicado classicamente a partir da interação do campo elétrico da luz com as vibrações das moléculas de um meio. Uma luz monocromática de frequência angular  $\omega_\lambda$  incide sobre as moléculas, que respondem ao campo elétrico  $\vec{E} = \vec{E}_\lambda \cos(\omega_\lambda t)$  como um dipolo induzido dado por:

$$\vec{P} = \vec{\alpha}\vec{E} = \vec{\alpha}\vec{E}_\lambda \cos(\omega_\lambda t) \quad (\text{eq. 2.1})$$

onde o tensor  $\vec{\alpha}$  é conhecido como polarizabilidade eletrônica e representa a resposta das moléculas ao campo elétrico externo e que, por ser função das distâncias interatômicas, depende das vibrações moleculares. Estas vibrações podem ser decompostas em modos normais de vibração de frequências  $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$  associados às coordenadas normais  $q_1, q_2, q_3, \dots$ , respectivamente. A intensidade da luz espalhada é proporcional a  $|\vec{P}|^2$ . Podemos desenvolver a componente  $\alpha_{ij}$  do tensor  $\vec{\alpha}$ , em série de Taylor em termos das coordenadas normais  $q_k$  e truncar a série na primeira ordem para pequenas vibrações, ou seja:

$$\alpha_{ij} \cong (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_k \quad (\text{eq. 2.2})$$

A soma é feita sobre todas as coordenadas normais e os termos indexados por zeros indicam valores na configuração de equilíbrio. Os modos de vibração de coordenada  $q_k$  podem ser escritos como oscilações harmônicas do tipo  $q_k = q_{kA} \cos(\omega_k t)$ . Assim, a eq.2.1 pode ser escrita como:

$$P_i(k) = \sum_j \alpha_{ij}(k) E_j = \sum_j \left[ (\alpha_{ij})_0 + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_{kA} \cos(\omega_k t) \right] E_{\lambda j} \cos(\omega_\lambda t) \quad (\text{eq. 2.3})$$

e levando em conta que

$$2 \cos(a) \cos(b) = [\cos(a + b) + \cos(a - b)]$$

temos:

$$P_i(k) = \sum_j (\alpha_{ij})_0 E_{\lambda_j} \cos(\omega_\lambda t) + \sum_j \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 q_{kA} E_{\lambda_j} \{ \cos [(\omega_\lambda + \omega_k) t] + \cos [(\omega_\lambda - \omega_k) t] \}$$

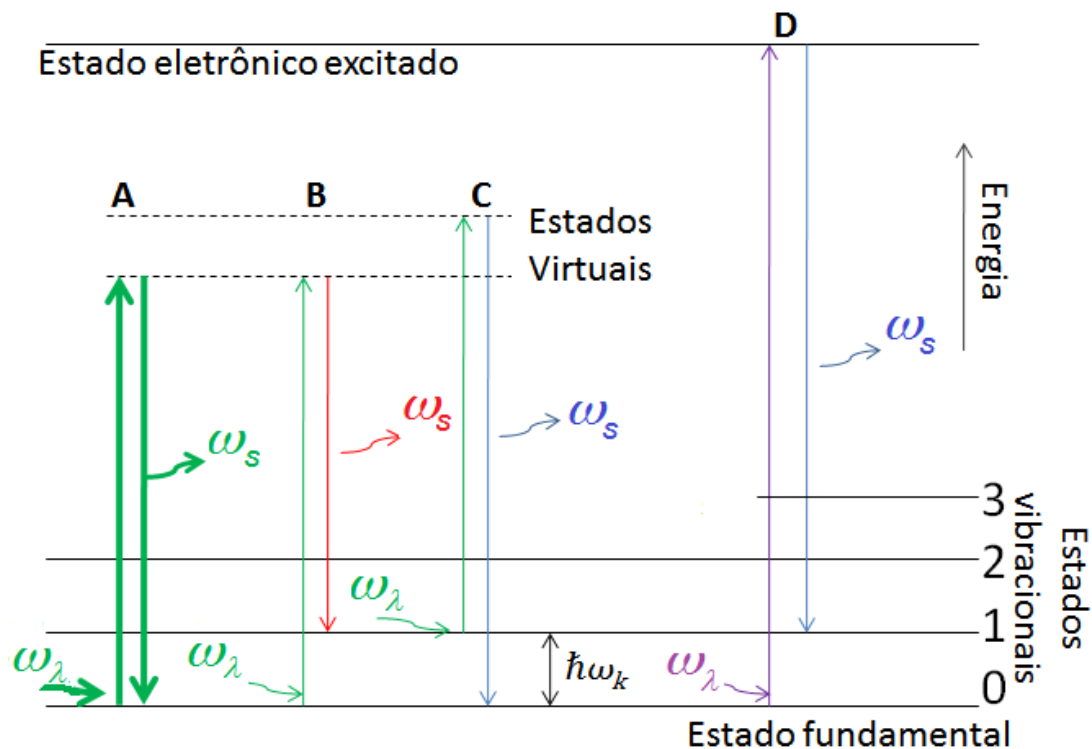
(eq. 2.4)

A primeira somatória desta equação está relacionada aos termos dominantes, que representam a luz espalhada com a mesma frequência da luz incidente e são conhecidos como termos de espalhamento elástico ou espalhamento Rayleigh. Os demais termos são não nulos apenas para os modos de vibrações em que  $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0 \neq 0$  e são responsáveis pela luz espalhada com frequências diferentes da frequência da luz incidente, constituindo o espalhamento inelástico de luz ou espalhamento Raman. Assim, um determinado modo espalha a luz inelasticamente com frequências  $(\omega_\lambda - \omega_k)$  e  $(\omega_\lambda + \omega_k)$ , caracterizando os chamados espalhamentos inelásticos Stokes e anti-Stokes, respectivamente [18]. A derivada vibracional  $\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_k} \right)_0$  constitui a componente  $R_{ij}^k$  do tensor Raman  $\vec{R}^k$  que é associado ao modo de coordenada  $q_k$ . Este tensor é usado para calcular as regras de seleção baseando-se em suas propriedades de simetria e determina a intensidade  $I$  da luz espalhada pela relação:  $I \propto |\hat{e}_s \cdot \vec{R}^k \cdot \hat{e}_i|^2$ , onde  $\hat{e}_s$  e  $\hat{e}_i$  são as direções de polarização da luz espalhada e incidente, respectivamente [20].

A Figura 2.1 esquematiza os processos de espalhamento mostrando as transições entre os estados eletrônicos e vibracionais de uma molécula. O processo “A” corresponde ao espalhamento Rayleigh. Neste processo as moléculas do material, em seu estado fundamental, absorvem a energia dos fótons incidentes e passam a um estado intermediário virtual para em seguida decair de volta para o estado fundamental, emitindo (espalhando) fótons de mesma energia que os incidentes. Nos processos “B” e “C” na Figura 2.1, a luz absorvida também leva o sistema de seu estado inicial para um estado intermediário virtual, mas quando o sistema decai, ele não volta para o mesmo estado vibracional inicial e a energia emitida é diferente da absorvida. Estes processos caracterizam o efeito Raman. No espalhamento de luz, a criação ou aniquilação de quanta de vibrações (fônons, no caso de sólidos) pelos fótons são a fonte principal da mudança de energia da luz espalhada, mas qualquer

tipo de excitação (como magnons, plasmons, elétrons) que possa espalhar inelasticamente a luz incidente também pode promover o efeito Raman. Os fônons correspondem ao tipo de excitação mais comumente observada no espectro Raman de materiais.

O Processo “B” é correspondente ao espalhamento Stokes. O sistema decai para um estado vibracional mais energético do que o estado inicial, espalhando fótons de menor energia, já que parte da energia do fóton fica no sistema. Em sólidos, se diz que um fônon foi criado. No entanto, no processo “C”, o sistema já se encontra num estado vibracional excitado e, ao absorver o fóton incidente, passa pelo estado intermediário virtual e decai para um estado vibracional de menor energia. Analogamente ao caso anterior, no caso de um sólido se diz que um fônon foi destruído. Neste caso o fóton espalhado pelo decaimento tem energia maior que o incidente. Este é o processo anti-Stokes. As transições entre níveis consecutivos de um modo vibracional correspondem ao chamado espalhamento Raman de primeira ordem. Os processos de ordem mais alta, envolvendo mais de um fônon, correspondem a sobretons ou combinações.



**Figura 2.1** – Processos de espalhamento da luz num material. Em “A” espalhamento Rayleigh, em “B” espalhamento Raman Stokes e em “C” anti-Stokes. O processo “D” é um exemplo de processo Raman ressonante.

Como podemos observar pelos processos “B” e “C” da Figura 2.1, o efeito Raman é um processo mediado por duas transições de dipolo elétrico. Assim, as transições Raman entre os estados de um determinado modo são regidas por  $\langle \psi_{kf} | e^{\vec{r}_2} (\sum |\psi_{virt}\rangle \langle \psi_{virt}|) e^{\vec{r}_1} | \psi_{ki} \rangle \neq 0$ , onde os índices  $i$ ,  $f$  e  $virt$  denotam os estados inicial, final e virtual, respectivamente. Considerando a relação de fecho na expressão acima podemos concluir que a regra de seleção deve ser dada por:

$$\langle \psi_{kf} | \vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 | \psi_{ki} \rangle \neq 0 \quad (\text{eq. 2.5}).$$

Esta condição é satisfeita se, em linguagem de teoria de grupos, este elemento de matriz transformar-se de acordo com representações que contenham a representação irredutível totalmente simétrica. Em primeira aproximação, podemos modelar um modo vibracional  $k$  por um oscilador harmônico quântico, cujos auto estados são dados pelos polinômios de Hermite

$$|\psi_{kn}\rangle = \left(\frac{m\omega_k}{\pi\hbar}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2^n n!}} \left[ (-1)^n e^{\xi^2} \left(\frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2} \right] e^{-\xi^2/2} \quad \text{com auto valores } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_k. \quad \text{A variável } \xi \text{ se relaciona às coordenadas normais por } \xi = \sqrt{\frac{m\omega_k}{\hbar}} q_k.$$

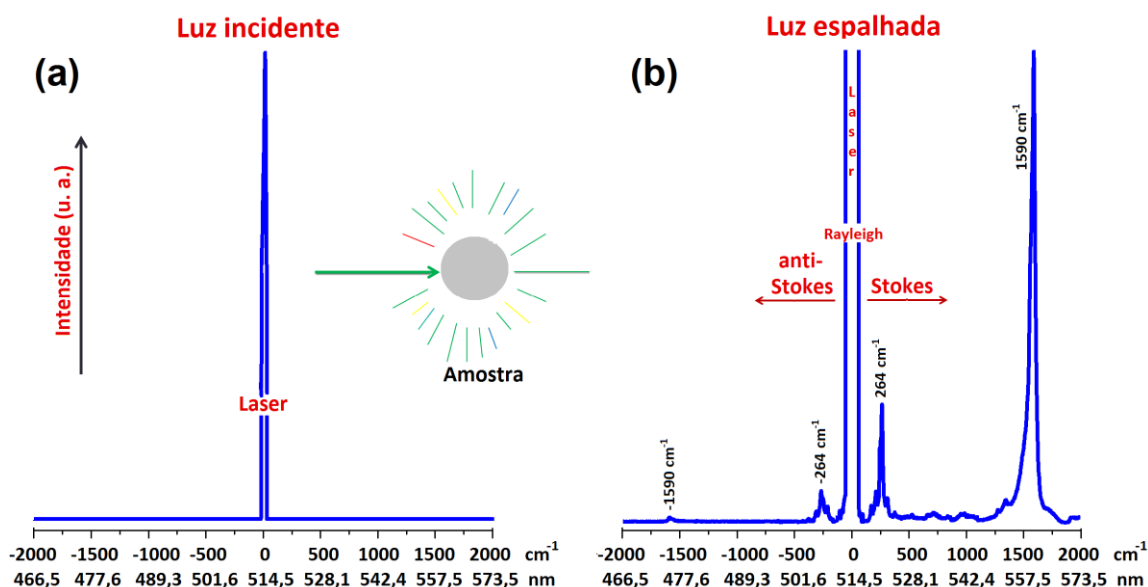
Como o índice  $n$  define a paridade de  $|\psi_{kn}\rangle$ , temos que o espalhamento Raman de primeira ordem envolve estados de paridades distintas em relação a  $q_k$ . Já o produto  $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$  na eq. 2.5 transforma-se sempre como um produto de coordenadas ou funções quadráticas do tipo  $x^2$ ,  $y^2$ ,  $z^2$ ,  $xz$ ,  $yz$ ,  $xy$ ,  $x^2 - y^2$ , ..., Desta maneira, para que o elemento de matriz dado na eq. 2.5 seja diferente de zero, a coordenada  $q_k$  deve se transformar como o produto  $\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2$ . Isto garante que o produto direto  $\Gamma_{ki} \otimes \Gamma_{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2} \otimes \Gamma_{kf}$  contenha a representação irredutível totalmente simétrica. Portanto, para um modo vibracional  $k$  ser ativo em Raman, ele deve se transformar de acordo com representações irredutíveis cujas funções base são quadráticas [21, 22].

Muitas vezes, a energia da luz incidente ou espalhada coincide com um *gap* eletrônico do sistema em estudo. Quando isto acontece os estados intermediários virtuais representados na Figura 2.1 correspondem a estados eletrônicos e o espalhamento Raman é amplificado, assumindo proporções que podem chegar até a  $10^5$  vezes maior que no espalhamento Raman

convencional [18]. Este fenômeno de intensificação é conhecido por efeito Raman ressonante e está representado pelo processo “D” na Figura 2.1.

Como exemplo, a Figura 2.2 mostra o espectro da luz incidente advinda de um laser e o espectro da luz espalhada após interagir com uma amostra de nanotubos de carbono. O eixo horizontal do espectro Raman é representado em função da diferença entre a energia da luz incidente e da luz espalhada, como mostrado na escala superior nas abcissas da Figura 2.2. A unidade padrão nos espectros Raman é o número de onda e é dada por  $\frac{1}{\lambda}$ , com  $\lambda$  expresso em cm. A vantagem desta unidade é que a ordem de grandeza dos valores não é nem muito grande e nem muito pequena para tratar vibrações e, além disto, a escala é diretamente proporcional à energia e à frequência sendo que  $1 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $1,24 \times 10^{-4} \text{ eV}$ . A título de comparação, também é mostrada uma escala absoluta em nanômetros na Figura 2.2, considerando que o espectro foi obtido com a linha verde do laser de Argônio, onde  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ .

Note na Fig. 2.2 (b) que o espalhamento anti-Stokes é menos intenso que o Stokes e que esta diferença em intensidade do sinal Raman é maior para o modo de maior energia. Isto ocorre devido ao fato de que em materiais que



**Figura 2.2** – Em (a), o espectro da luz incidente e em (b) o espectro da luz espalhada pela amostra. No eixo das abcissas são mostradas duas escalas. A superior é uma escala relativa à radiação incidente e é proporcional à energia e, a inferior é uma escala absoluta e expressa o comprimento de onda da luz em nanômetros.

possuem temperatura de Debye acima da temperatura ambiente, como é o caso dos nanotubos de carbono, os estados vibracionais de mais alta energia estão desocupados. Levando em conta a distribuição de Bose-Einstein dos fônons, a razão entre as intensidades anti-Stokes/Stokes é dada por [19]:

$$\frac{I(\text{anti-Stokes})}{I(\text{Stokes})} = \left[ \frac{\omega_\lambda + \omega_k}{\omega_\lambda - \omega_k} \right]^4 e^{-hc\omega_k/(k_B T)} \quad (\text{eq. 2.6})$$

onde  $\omega_\lambda$  e  $\omega_k$  são os números de onda para a luz incidente e o modo vibracional, respectivamente,  $T$  é a temperatura absoluta e  $h$ ,  $c$  e  $k_B$  são as constantes de Planck, velocidade da luz e a constante de Boltzmann, respectivamente. Note que a razão entre as intensidades anti-Stokes/Stokes cai rapidamente com  $\omega_k$ . Esta equação pode ser utilizada para estimar a temperatura na região iluminada pela luz incidente durante experimentos Raman fora de ressonância numa dada amostra.

A forma do pico no espectro Raman depende dos processos envolvidos, mas para o espalhamento envolvendo apenas um fônon, esta forma é aproximadamente uma Lorentziana cuja largura se relaciona ao tempo de vida do fônon pelo princípio de incerteza de Heisenberg [19, 20, 23].

O efeito da temperatura é importante já que, com o aumento da temperatura, os efeitos harmônicos se tornam cada vez mais evidentes e, como resultado, geralmente observa-se diminuição das frequências e alargamento dos picos Raman. O alargamento dos picos Raman acontece devido à diminuição do tempo de vida dos fônons devido ao aumento da interação fônon-fônon.

## 2.2 – Seção de choque de espalhamento e intensidade Raman

---

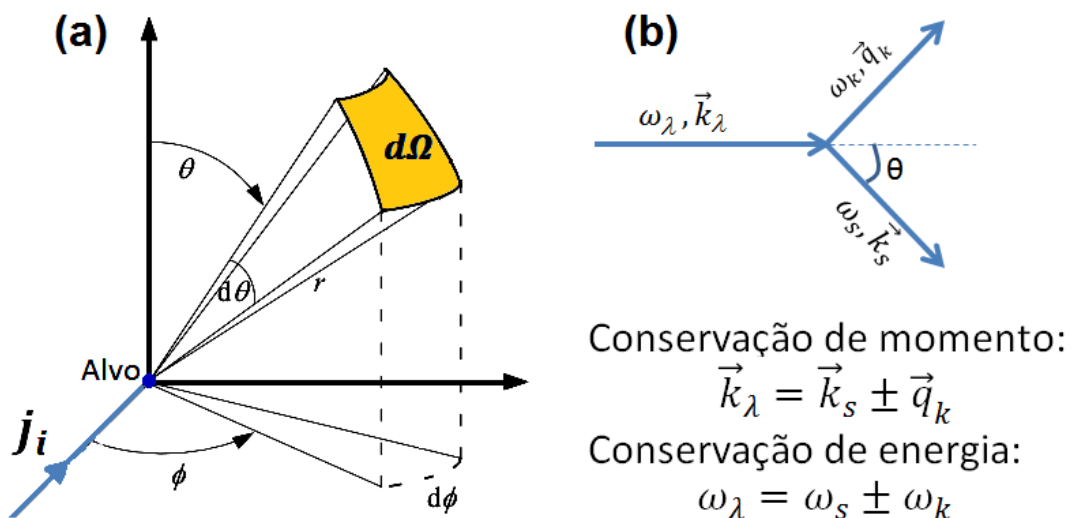
A conexão entre os experimentos de espalhamento e a teoria é feita através da seção de choque de espalhamento que é uma analogia à seção de choque em experimentos de colisão de partículas [24]. A Figura 2.3 (a) ilustra

como é descrita a seção de choque diferencial num processo de espalhamento de partículas como fótons, por exemplo. Na figura, um fluxo  $J_i$  de partículas incide sobre um alvo. O número de partículas espalhadas  $J_s$  a uma distância  $r$  do alvo é proporcional a  $J_i$  e ao ângulo sólido  $d\Omega$  e pode ser escrito como  $J_s = J_i \sigma(\theta, \phi) d\Omega$ . O fator de proporcionalidade  $\sigma(\theta, \phi)$  é a seção reta diferencial e carrega consigo toda a informação referente ao alvo e define a intensidade do sinal espalhado [14, 20]. A seção de choque de um espalhamento Raman pode ser escrita classicamente como:

$$\sigma(\theta, \phi) = f \omega_s^4 \quad (\text{eq. 2.7})$$

onde  $\omega_s$  é o valor da frequência da radiação espalhada e  $f$  é uma função das componentes do tensor Raman, do volume iluminado pela radiação incidente, dos ângulos  $\theta$  e  $\phi$ , da intensidade e frequência da radiação incidente  $\omega_\lambda$  e do modo Raman em questão [14, 17, 20]. Longe da região de ressonância, ou seja, se  $\hbar\omega_\lambda$  for bem menor que a energia necessária para promover transições entre níveis ou bandas eletrônicas, a função  $f$  é uma função suave e sem singularidades e a equação eq. 2.7 reproduz a lei de Rayleigh comentada no início deste capítulo.

Para sólidos, além da regra de seleção dada pela eq. 2.5, as conservações de momento linear e energia também criam restrições quanto aos fônons que participam do processo Raman. No espalhamento inelástico da



**Figura 2.3** – (a) Experimento de espalhamento de partículas por um alvo, (b) Espalhamento inelástico de luz por fônons num sólido e as leis de conservação.

luz por fônons, a radiação incidente de frequência  $\omega_\lambda$  e momento  $\hbar\vec{k}_\lambda$  ganha (perde) energia dos (para os) fônons de frequência  $\omega_k$  e momento  $\hbar\vec{q}_k$  do sistema e é espalhada com frequência  $\omega_s$  e momento  $\hbar\vec{k}_s$  como mostrado na Figura 2.3 (b). Neste processo, a conservação de energia e momento podem ser escritas como  $\hbar\omega_\lambda = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_k$  e  $\hbar\vec{k}_\lambda = \hbar\vec{k}_s \pm \hbar\vec{q}_k$  onde +/- correspondem aos processos Stokes e anti-Stokes, respectivamente.

A partir da soma vetorial dos momentos temos que  $q_k^2 = k_\lambda^2 + k_s^2 - 2k_\lambda k_s \cos\theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo entre as direções de incidência e espalhamento. Mas como  $k_i = |\vec{k}_i| = \frac{\omega_i}{c}$ , o que implica em  $k_\lambda = \frac{\omega_\lambda}{c}$  e  $k_s = \frac{\omega_\lambda - \omega_k}{c}$ , e como  $\omega_\lambda \gg \omega_k$ , temos  $k_\lambda \approx k_s$ . Daí  $q_k^2 \approx 2k_\lambda^2 - 2k_\lambda^2 \cos\theta = k_\lambda^2 \sin^2\theta/2$ , e assim,  $q_k \approx k_\lambda \sin\theta/2$ . Considerando que  $k_\lambda \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$  para a luz na região do visível, temos que apenas os fônons com vetores de onda  $0 \leq q_k < 10^7 \text{ m}^{-1}$  podem participar do processo de espalhamento. Se levarmos em conta que os parâmetros de rede num cristal são da ordem de  $10^{-10} \text{ m}$ , o limite da primeira zona de Brillouin é da ordem de  $10^{10} \text{ m}^{-1}$ , o que é pelo menos 1000 vezes maior que o módulo do maior vetor de onda  $\vec{q}_k$  do fônion observável por espalhamento Raman. Isto faz com que, para excitações envolvendo a luz visível, apenas os fônons nas proximidades do ponto gama (centro da zona de Brillouin) participem dos processos de espalhamento Raman de primeira ordem (envolvendo apenas um fônion). Na prática, consideramos que apenas fônons com vetor de onda  $q_k \approx 0$  participam do processo Raman de primeira ordem. Em processos Raman de ordem mais alta, envolvendo a combinação de fônons com vetores de onda no interior da zona de Brillouin, a conservação de momento exige que a condição  $|\sum \vec{q}_i| \approx 0$  seja satisfeita.

### 2.2.1 – Teoria semi-clássica para a seção de choque

A teoria para cálculo da intensidade Raman vem sendo desenvolvida desde 1925, quando Kramers e Heisenberg resolveram o problema de espalhamento de luz para uma partícula individual usando teoria de perturbação de segunda ordem [25]. Esta é uma teoria semi-clássica, uma vez que trata o meio material quanticamente, mas a radiação é tratada por meio da

eletrodinâmica clássica. Nesta aproximação, são tratados quanticamente apenas os dois processos de interação da radiação com a matéria (fótons incidentes absorvidos e fótons espalhados emitidos) e não é considerada quanticamente a interação com as vibrações (ou fônons) do material. Há várias versões da expressão de Kramers-Heisenberg [25-30] e, para moléculas, a mais familiar é em termos das componentes do tensor de polarizabilidade eletrônica, dada por:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{if} = \sum_{virt} \left[ \frac{\langle f|M_{\sigma}|virt\rangle\langle virt|M_{\rho}|i\rangle}{E_{virt} - E_i - E_{\lambda} + i\Gamma_{virt}} + \frac{\langle f|M_{\sigma}|virt\rangle\langle virt|M_{\rho}|i\rangle}{E_{virt} - E_f + E_{\lambda} + i\Gamma_{virt}} \right] \quad (\text{eq. 2.8})$$

onde  $(\alpha_{\rho\sigma})_{if}$  é a componente  $\rho\sigma$  da polarizabilidade associada à transição do auto estado  $|i\rangle$  para o auto estado  $|f\rangle$ , passando por estados intermediários  $|virt\rangle$ , onde  $E_i$ ,  $E_f$  e  $E_{virt}$  são os autovalores dos respectivos auto estados,  $E_{\lambda}$  é a energia da luz incidente, e  $M_{\sigma}$  e  $M_{\rho}$  são operadores de momento de dipolo elétrico. A soma é feita sobre todos os estados intermediários. O termo  $\Gamma_{virt}$  é uma grandeza relacionada ao tempo de vida do elétron no estado intermediário que é incluída para evitar a divergência da equação quando a frequência da luz incidente é ressonante com um estado eletrônico excitado do sistema [29]. A eq. 2.8 se relaciona à intensidade Raman [27, 29, 31, 32] por:

$$I_{if} = C\omega_s^4 \sum_{\rho,\sigma} |(\alpha_{\rho\sigma})_{if}|^2 \quad (\text{eq. 2.9})$$

em que C é uma constante que depende das condições experimentais e  $\omega_s$  é o valor da frequência absoluta da radiação espalhada. A expressão semi-clássica de Kramers-Heisenberg foi confirmada por Dirac com base na teoria de campo de radiação e logo após, em 1929, Van Vleck derivou regras de seleção básicas para o espalhamento Raman para moléculas a partir desta expressão [25].

Para o caso em que a energia de excitação é muito menor que a energia necessária para uma transição eletrônica, podemos expandir as componentes do tensor polarizabilidade da eq. 2.8 em serie de Taylor até o primeiro termo e em torno da configuração de equilíbrio. Com isto, negligenciamos a

contribuição dos estados eletrônicos e reduzimos a dependência da eq. 2.8 apenas aos modos normais de vibração. Com isto temos que:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{if} \equiv \langle f | \alpha_{\rho\sigma} | i \rangle \cong (\alpha_{\rho\sigma})_0 \langle f | i \rangle + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k} \right)_0 \langle f | q_k | i \rangle$$

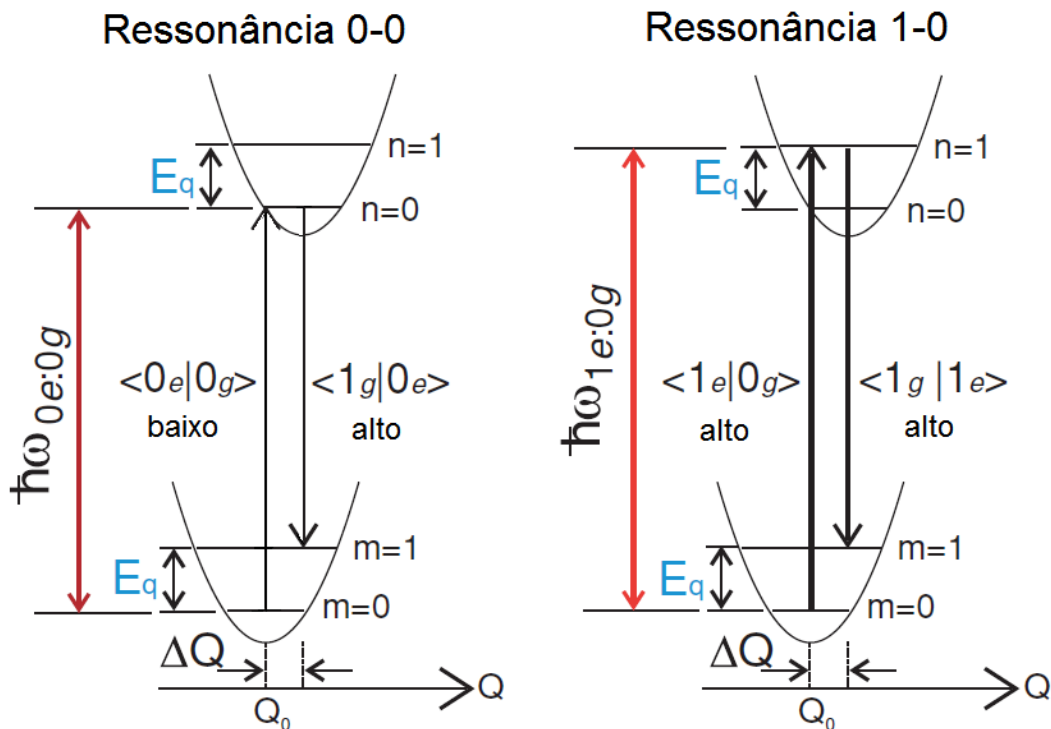
e, conseqüentemente:

$$(\alpha_{\rho\sigma})_{if}^k = \left( \frac{\partial \alpha_{\rho\sigma}}{\partial q_k} \right)_0 \langle f | q_k | i \rangle \quad (\text{eq. 2.10}).$$

Esta é a chamada aproximação de Placzek [19, 25, 29, 32]. Apesar desta aproximação não prever a existência de sobretons e combinações por desprezar termos de maior ordem na expansão de Taylor, ela simplifica a complexidade do cálculo da polarizabilidade de transição na eq. 2.8.

A possibilidade de se fazer medidas experimentais de espalhamento Raman ressonante e o surgimento dos lasers na década de 60 despertaram interesse de muitos autores em obter expressões capazes de reproduzir a intensidade Raman em situação de ressonância [33, 34].

Partindo da equação de Kramers-Heisenberg e da expansão de Herzberg-Teller, Albrecht mostrou em 1961 que, na ressonância ou fora dela, a polarizabilidade  $(\alpha_{\rho\sigma})_{if}$  pode ser escrita essencialmente como a soma de dois termos, conhecidos como termos A e B de Albrecht ou ainda termos de Franck-Condon e de Herzberg-Teller, respectivamente [31]. O tratamento de Albrecht introduziu uma dependência dos elementos de matriz com as coordenadas normais dos estados envolvidos no espalhamento. O termo A é relacionado às chamadas integrais de Franck-Condon que são sobreposições das funções de onda vibracionais dos estados eletrônicos envolvidos e que, em muitos casos, possibilitam calcular o valor absoluto do deslocamento entre os mínimos das superfícies potenciais destes dois estados [35]. A Figura 2.4 mostra dois processos Raman ressonantes no contexto de Franck-Condon [36]. A aproximação de Condon (ou princípio de Franck-Condon) estabelece que a intensidade de uma transição vibrônica (eletrônica e vibracional) depende da superposição entre as funções de onda vibracionais dos dois estados



**Figura 2.4** – Espalhamentos Raman ressonante no contexto de Franck–Condon.  $Q$  é a coordenada de configuração do sistema.  $\Delta Q$  é a mudança da configuração de equilíbrio quando o sistema transita do estado fundamental  $|g\rangle$  para um estado eletrônico excitado  $|e\rangle$ , e  $E_q$  é a energia vibracional fundamental. As sobreposições entre os estados vibracionais,  $\langle 0_e | 0_g \rangle$ ,  $\langle 1_g | 0_e \rangle$ ,  $\langle 1_e | 0_g \rangle$  e  $\langle 1_g | 1_e \rangle$ , são os termos de Franck-Condon associados às respectivas transições. Figura adaptada da ref. [36].

envolvidos na transição [31, 37-39]. Nesta aproximação, a configuração nuclear do sistema não muda durante o curto intervalo de tempo de uma transição eletrônica e conseqüentemente o momento de transição de dipolo elétrico independe das variáveis vibracionais. Para variação da posição de equilíbrio,  $\Delta Q$  da Fig. 2.4, o processo de espalhamento Raman é mais eficiente para a ressonância 1-0 do que para a ressonância 0-0, pois a sobreposição entre as funções de onda vibracionais entre os estados de uma das etapas do processo ressonante 0-0 é baixa. O termo  $B$  de Albrecht se relaciona ao acoplamento vibrônico de dois estados excitados intermediados por modos vibracionais de simetria adequada [26, 31]. Este termo  $B$  visa corrigir a fato da natureza quântica das vibrações não ser levada em conta no tratamento de Kramers-Heisenberg. Esta correção é feita considerando a dependência das funções de onda eletrônicas em relação às coordenadas normais, usando teoria da perturbação de primeira ordem [25].

Recentemente, Duque e colaboradores [40, 41] usaram um modelo baseado na equação de Kramers-Heisenberg com a correção de Herzberg-Teller para explicar perfis Raman ressonantes assimétricos. De maneira similar à feita por Albrecht, que expandiu as funções de onda dos estados eletrônicos em termos das coordenadas normais [30], eles consideraram uma dependência dos momentos de transição de dipolo elétrico com as coordenadas normais de vibração, em primeira ordem. Esta dependência é chamada de aproximação não-Condon [40, 41] por introduzir uma dependência dos momentos de transição de dipolo elétrico em relação às coordenadas normais. Assim, considerando um sistema harmônico quântico de dois estados eletrônicos como o representado na Fig. 2.4, a eq. 2.9, numa situação de ressonância, pode ser escrita como:

$$I_{if} = \left| \frac{M_1}{[E_\lambda - E_g + i\Gamma]} + \frac{M_2}{[E_\lambda - E_g - E_q + i\Gamma]} \right|^2 \quad (\text{eq. 2.11})$$

onde  $M_1$  e  $M_2$  são elementos de matriz relacionados às ressonâncias com luz incidente e espalhada, respectivamente.  $E_g$  corresponde à energia do *gap* eletrônico do material e  $E_q$  é a energia vibracional. Neste modelo, o perfil da intensidade do espalhamento Raman em função da energia de excitação é assimétrico quando  $M_1 \neq M_2$ .

### 2.2.2 – Teoria totalmente quântica para o espalhamento Raman

Em 1963, R. Loudon [42] apresentou um modo totalmente quântico para o cálculo de intensidade Raman. As taxas de transição e conseqüentemente as intensidades são calculadas empregando teoria de perturbação de terceira ordem e tratando o sistema como um todo, composto de fótons, elétrons e fônons. Este tratamento assume que os processos são ordenados no tempo envolvendo a criação ou destruição de fônons e mudanças no número de fótons [43]. O método totalmente quântico fornece resultados compatíveis aos de Albrecht quando a correção de Herzberg-Teller é incorporada e tem como vantagem uma equação de mais fácil interpretação [27]. Neste modelo devemos considerar que o Hamiltoniano do sistema como um todo pode ser

decomposto em uma soma de Hamiltonianos  $H = H_M + H_R + H_{eR} + H_{ef}$  em que  $H_M$ ,  $H_R$ ,  $H_{eR}$  e  $H_{ef}$  são os Hamiltonianos do meio material, do campo de radiação, de interação elétron-radiação e de interação elétron-fônon, respectivamente. O Hamiltoniano total  $H$  pode ser decomposto em duas partes, ou seja,  $H = H_0 + H_1$  onde  $H_0 = H_M + H_R$  é o Hamiltoniano não perturbado e  $H_1 = H_{eR} + H_{ef}$  é uma perturbação, que envolve as interações elétron-radiação e elétron-fônon.

A Figura 2.5 mostra os diagramas de Feynman para os processos envolvidos no espalhamento Raman de primeira ordem. Em cada etapa, os estados do Hamiltoniano não perturbado  $H_0$  podem ser definidos por kets do tipo  $|n_\lambda, n_j, m, \varphi\rangle$  onde  $n_\lambda$ ,  $n_j$ ,  $m$  e  $\varphi$  são respectivamente o número de fótons incidentes, o número de fótons espalhados, o número de fônons e o estado eletrônico. Assim os estados  $|i\rangle$ ,  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$  e  $|f\rangle$  e suas respectivas energias podem ser escritos como:

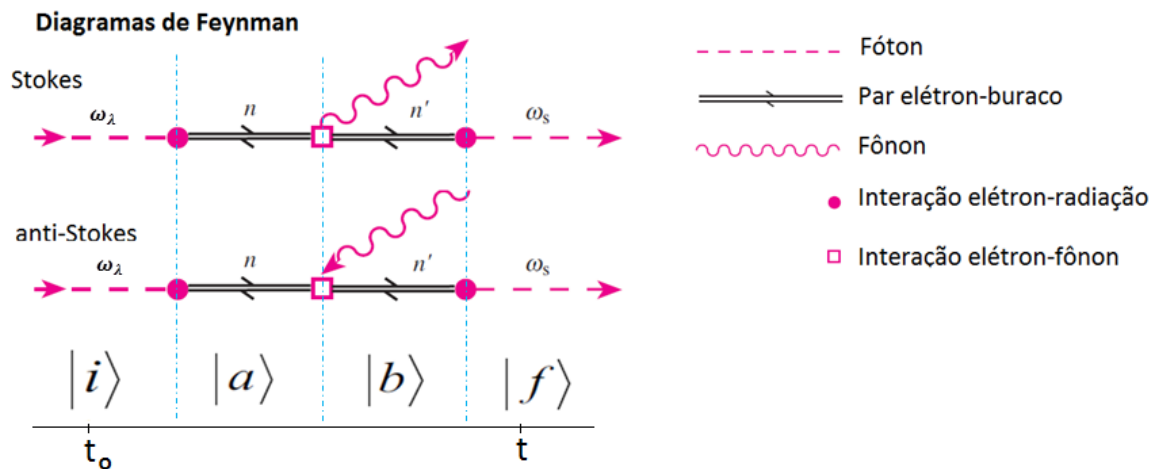
$$|i\rangle = |n_\lambda, 0, m, \varphi_0\rangle, E_i = n_\lambda \hbar\omega_\lambda + m\hbar\omega_k + E_e^V$$

$$|a\rangle = |n_\lambda - 1, 0, m, \varphi_e\rangle, E_a = (n_\lambda - 1)\hbar\omega_\lambda + m\hbar\omega_k + E_e^C \quad (\text{eqs. 2.12})$$

$$|b\rangle = |n_\lambda - 1, 0, m \pm 1, \varphi_e\rangle, E_b = (n_\lambda - 1)\hbar\omega_\lambda + (m \pm 1)\hbar\omega_k + E_e^C$$

$$|f\rangle = |n_\lambda - 1, 1, m \pm 1, \varphi_0\rangle, E_f = (n_\lambda - 1)\hbar\omega_\lambda + \hbar\omega_s + (m \pm 1)\hbar\omega_k + E_e^V$$

onde  $\hbar\omega_\lambda$ ,  $\hbar\omega_s$ ,  $\hbar\omega_k$ ,  $E_e^V$  e  $E_e^C$  são as energias do fóton incidente, fóton



**Figura 2.5** – Diagramas de Feynman para os espalhamentos Stokes e anti-Stokes. A interação do elétron com a radiação cria um par elétron-buraco que é espalhado inelasticamente por fônons e, logo após, se recombina emitindo radiação espalhada. Figura adaptada da ref. [45].

espalhado, energia do fônon e a energia do elétron nas bandas de valência e de condução, respectivamente. O sinal (+) corresponde ao processo Stokes (criação de fônons) e o sinal (-) ao processo anti-Stokes (destruição de fônons). A rigor, os estados eletrônicos na banda de condução,  $\varphi_e$ , não precisam ser os mesmos nos estados intermediários  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ .

Os fótons incidentes de frequência  $\omega_\lambda$  e vetor de onda  $\vec{k}_i$  interagem com a amostra criando um par elétron-buraco. O elétron neste estado intermediário, ao ser espalhado inelasticamente, cede parte de sua energia para criar um fônon ou recebe energia de um fônon aniquilado. O elétron ao se recombinar com o buraco emite radiação correspondente à diferença de energia após a interação com o fônon.

A seção de choque do espalhamento ou a intensidade de espalhamento Raman pode ser calculada em termos da teoria de perturbação dependente do tempo de terceira ordem e é proporcional à taxa  $\frac{d}{dt} \left| \langle f | e^{-\frac{iH(t-t_0)}{\hbar}} | i \rangle \right|^2$ , onde  $e^{-\frac{iH(t-t_0)}{\hbar}}$  é o operador evolução temporal e pode ser expandido se escrevermos  $H$  como  $H_0 + H_1$  [23]. Levando em conta que  $e^{-\frac{iHt_0}{\hbar}} = e^{-\frac{iH_0t_0}{\hbar}}$  no instante inicial  $t_0$ , podemos integrar a identidade  $e^{\frac{iH_0t}{\hbar}} H_1 e^{-\frac{iHt}{\hbar}} = i\hbar \frac{d}{dt} \left[ e^{\frac{iH_0t}{\hbar}} e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \right]$  para obter a equação recursiva [23], dada por:

$$\left( e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \right)_r = e^{-\frac{iH_0t}{\hbar}} \left[ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t e^{\frac{iH_0t_1}{\hbar}} H_1 \left( e^{-\frac{iHt_1}{\hbar}} \right)_{r-1} dt_1 \right] \quad (\text{eq. 2.13})$$

onde  $r$  é a ordem do termo em que a expansão é truncada. Como os diagramas na Figura 2.5 envolvem três processos, devemos truncar a expansão em  $r = 3$ . Vamos assumir que  $t_0$  é um tempo infinitamente remoto para que o estado  $|f\rangle$  seja alcançado e vamos assumir também que a evolução temporal se dá de forma gradual por um fator  $e^{\varepsilon t}$  com  $\varepsilon$  pequeno o suficiente para que ao final da transição possamos considerar  $\varepsilon \approx 0$ . Para  $r = 3$  teremos então:

$$e^{-\frac{iHt}{\hbar}} = e^{-\frac{iH_0t}{\hbar}} \left\{ 1 - \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^t e^{\frac{iH_0t_1}{\hbar}} H_1 e^{-\frac{iH_0t_1}{\hbar}} e^{\varepsilon t_1} dt_1 + \frac{i^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^t e^{\frac{iH_0t_2}{\hbar}} H_1 e^{-\frac{iH_0t_2}{\hbar}} e^{\varepsilon t_2} \sum_a |a\rangle \langle a| \left( \int_{-\infty}^{t_2} e^{\frac{iH_0t_1}{\hbar}} H_1 e^{-\frac{iH_0t_1}{\hbar}} e^{\varepsilon t_1} dt_1 \right) dt_2 - \frac{i^3}{\hbar^3} \int_{-\infty}^t e^{\frac{iH_0t_3}{\hbar}} H_1 e^{-\frac{iH_0t_3}{\hbar}} e^{\varepsilon t_3} \sum_b |b\rangle \langle b| \left[ \int_{-\infty}^{t_3} e^{\frac{iH_0t_2}{\hbar}} H_1 e^{-\frac{iH_0t_2}{\hbar}} e^{\varepsilon t_2} \sum_a |a\rangle \langle a| \left( \int_{-\infty}^{t_2} e^{\frac{iH_0t_1}{\hbar}} H_1 e^{-\frac{iH_0t_1}{\hbar}} e^{\varepsilon t_1} dt_1 \right) dt_2 \right] dt_3 \right\}$$

As relações de completeza foram inseridas por conveniência e não alteram o resultado final uma vez que  $\sum_j |j\rangle\langle j| = 1$ . Definindo  $\omega_j \equiv E_j/\hbar$ , podemos escrever:

$$\langle f | e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | i \rangle = e^{-i\omega_f t} \left[ \langle f | i \rangle - \frac{e^{\mathcal{E}t}}{\hbar(\omega_f - \omega_i - i\mathcal{E})} + \frac{e^{2\mathcal{E}t}}{\hbar^2(\omega_f - \omega_i - 2i\mathcal{E})} \sum_a \frac{\langle f | H_1 | a \rangle \langle a | H_1 | i \rangle}{(\omega_a - \omega_i - i\mathcal{E})} - \frac{ie^{3\mathcal{E}t}}{\hbar^3(\omega_f - \omega_i - 3i\mathcal{E})} \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_1 | b \rangle \langle b | H_1 | a \rangle \langle a | H_1 | i \rangle}{(\omega_i - \omega_a + i\mathcal{E})(\omega_i - \omega_b - 2i\mathcal{E})} \right].$$

O termo de ordem zero é nulo uma vez que  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$  são ortogonais. O termo de primeira ordem seria não nulo se  $H_1$  conectasse diretamente os estados  $|i\rangle$  e  $|f\rangle$ , que é o que acontece numa absorção, por exemplo. No caso descrito pelo diagrama de Feynman da Figura 2.4, o termo de segunda ordem também não contribui para o estado final uma vez que  $H_1$  não conecta o estado  $|a\rangle$  no  $|f\rangle$  sem passar pelo  $|b\rangle$ . O termo de ordem três é o que contribui para o estado  $|f\rangle$  pois conecta o estado  $|i\rangle$  ao  $|f\rangle$  através dos estados  $|a\rangle$  e  $|b\rangle$ . Então temos:

$$\frac{d}{dt} \left| \langle f | e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | i \rangle \right|^2 = \frac{6\mathcal{E}e^{6\mathcal{E}t}}{\hbar^6(\omega_i - \omega_f + 3i\mathcal{E})^2} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_1 | b \rangle \langle b | H_1 | a \rangle \langle a | H_1 | i \rangle}{(\omega_i - \omega_a + i\mathcal{E})(\omega_i - \omega_b - 2i\mathcal{E})} \right|^2$$

No limite  $\mathcal{E} \rightarrow 0$ ,  $3\mathcal{E} \approx \mathcal{E}$  e a expressão acima pode ser simplificada se levarmos em conta que [23]:

$$\lim_{\mathcal{E} \rightarrow 0} \frac{\mathcal{E}e^{2\mathcal{E}t}}{(\omega_i - \omega_f)^2 + \mathcal{E}^2} = \pi\delta(\omega_i - \omega_f) \quad (\text{eq. 2.14}),$$

logo:

$$\frac{d}{dt} \left| \langle f | e^{-\frac{iHt}{\hbar}} | i \rangle \right|^2 = \frac{6\pi\delta(\omega_i - \omega_f)}{\hbar^6} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_1 | b \rangle \langle b | H_1 | a \rangle \langle a | H_1 | i \rangle}{(\omega_i - \omega_a)(\omega_i - \omega_b)} \right|^2$$

A divergência da equação acima (quando o denominador se anula) é um resultado não físico e, para evitá-la devemos considerar que o par elétron-buraco possui um tempo de vida  $\tau$  finito. As interações múltiplas entre matéria e radiação associam a cada estado um tempo de vida intrínseco. A absorção e emissão de vários fótons contribuem para o valor de  $\tau$  e os efeitos de ordem superior de  $H_1$  proporcionariam um tempo de vida finito para cada estado [44].

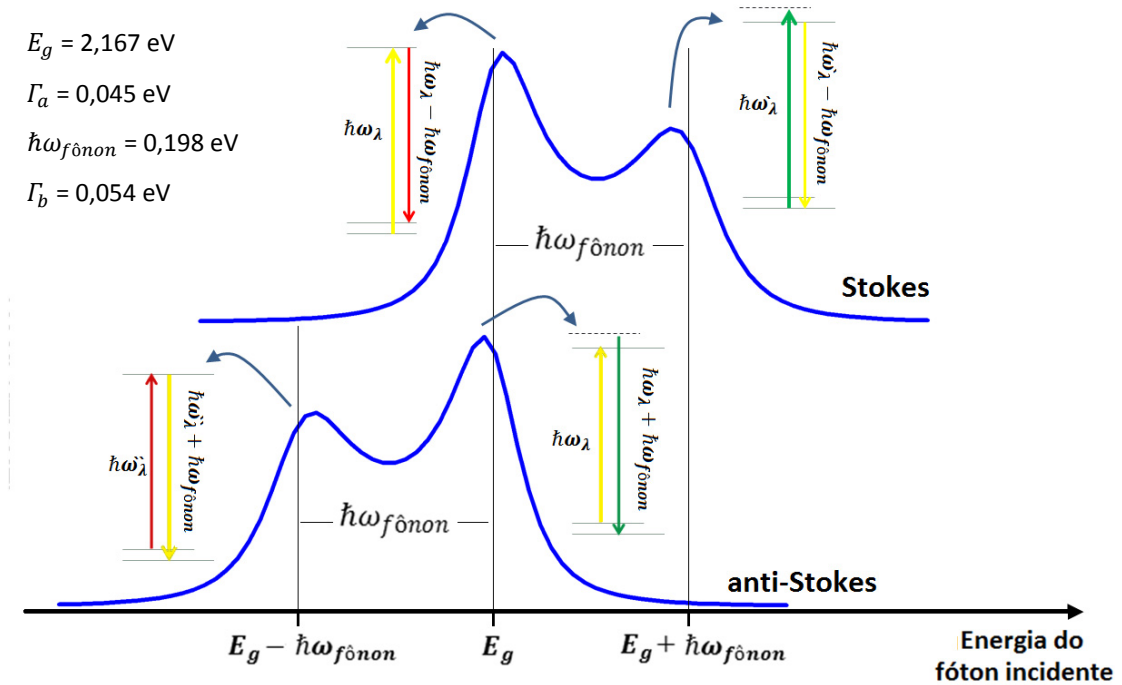
Como resultado,  $E_a$  (e analogamente  $E_b$ ) pode ser substituído por uma energia complexa  $E_a + i\Gamma_a$ ; onde  $\Gamma_a$  é uma constante de amortecimento relacionada ao tempo de vida por  $\Gamma_a = \hbar/\tau_a$  [45]. Assim, considerando os valores de  $E_i$ ,  $E_a$  e  $E_b$  dados pelas eqs. 2.12, podemos escrever:

$$\frac{d}{dt} \left| \left\langle f \left| e^{-\frac{iHt}{\hbar}} \right| i \right\rangle \right|^2 = \frac{6\pi\delta(\omega_i - \omega_f)}{\hbar^6} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{eR} | b \rangle \langle b | H_{ef} | a \rangle \langle a | H_{eR} | i \rangle}{[\hbar\omega_\lambda - E_g + i\Gamma_a][\hbar\omega_\lambda - (E_g \pm \hbar\omega_{f\delta non}) + i\Gamma_b]} \right|^2$$

onde  $E_g = E_e^c - E_e^v$ . Assim, podemos escrever a seção de choque para um processo Raman de primeira ordem como:

$$\sigma = A \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{eR} | b \rangle \langle b | H_{ef} | a \rangle \langle a | H_{eR} | i \rangle}{[\hbar\omega_\lambda - E_g + i\Gamma_a][\hbar\omega_\lambda - (E_g \pm \hbar\omega_{f\delta non}) + i\Gamma_b]} \right|^2 \quad (\text{eq. 2.15})$$

onde A é uma constante. As duas condições de ressonância dadas por esta equação,  $\hbar\omega_\lambda = E_g$  e  $\hbar\omega_\lambda \pm \hbar\omega_{f\delta non} = E_g$  correspondem respectivamente a ressonâncias com o fóton incidente e espalhado, respectivamente, como esquematizado na Figura 2.6.



**Figura 2.6** - Perfis de ressonância ou intensidade Raman mostrando a ressonância com o fóton incidente,  $\hbar\omega_\lambda = E_g$  e com o fóton espalhado  $\hbar\omega_\lambda \pm \hbar\omega_{f\delta non} = E_g$  para os processos Stokes (-) e anti-Stokes (+). As larguras dos picos estão diretamente relacionadas aos tempos de vida dos processos pelas grandezas  $\Gamma_a$  e  $\Gamma_b$ .

Para o caso em que há a participação de mais de um fônon, o procedimento feito para obter a eq. 2.15 pode ser estendido para ordens mais altas da perturbação e os novos estados podem ser englobados pela relação de completeza [23, 44]. No caso em que dois fônons ou um fônon e outro agente espalhador qualquer estão envolvidos no processo Raman, como por exemplo, um defeito, a eq. 2.15 se estende a:

$$\sigma = B \left| \sum_{a,b,c} \frac{\langle f|H_1|c\rangle\langle c|H_1|b\rangle\langle b|H_1|a\rangle\langle a|H_1|i\rangle}{(E_i - E_a + i\Gamma_a)(E_i - E_b + i\Gamma_b)(E_i - E_c + i\Gamma_c)} \right|^2 \quad (\text{eq. 2.16})$$

em que B é uma constante,  $H_1$  é o Hamiltoniano da perturbação e os estados  $|i\rangle$ ,  $|a\rangle$ ,  $|b\rangle$ ,  $|c\rangle$  e  $|f\rangle$  são estados similares aos representados na Fig. 2.5. Esta equação representa um espalhamento Raman de segunda ordem e apresenta três termos no denominador que permitem a chamada múltipla ressonância [44] que ocorre quando dois ou mais termos do denominador entram em condição de ressonância para uma dada energia de excitação  $\hbar\omega_\lambda$ .

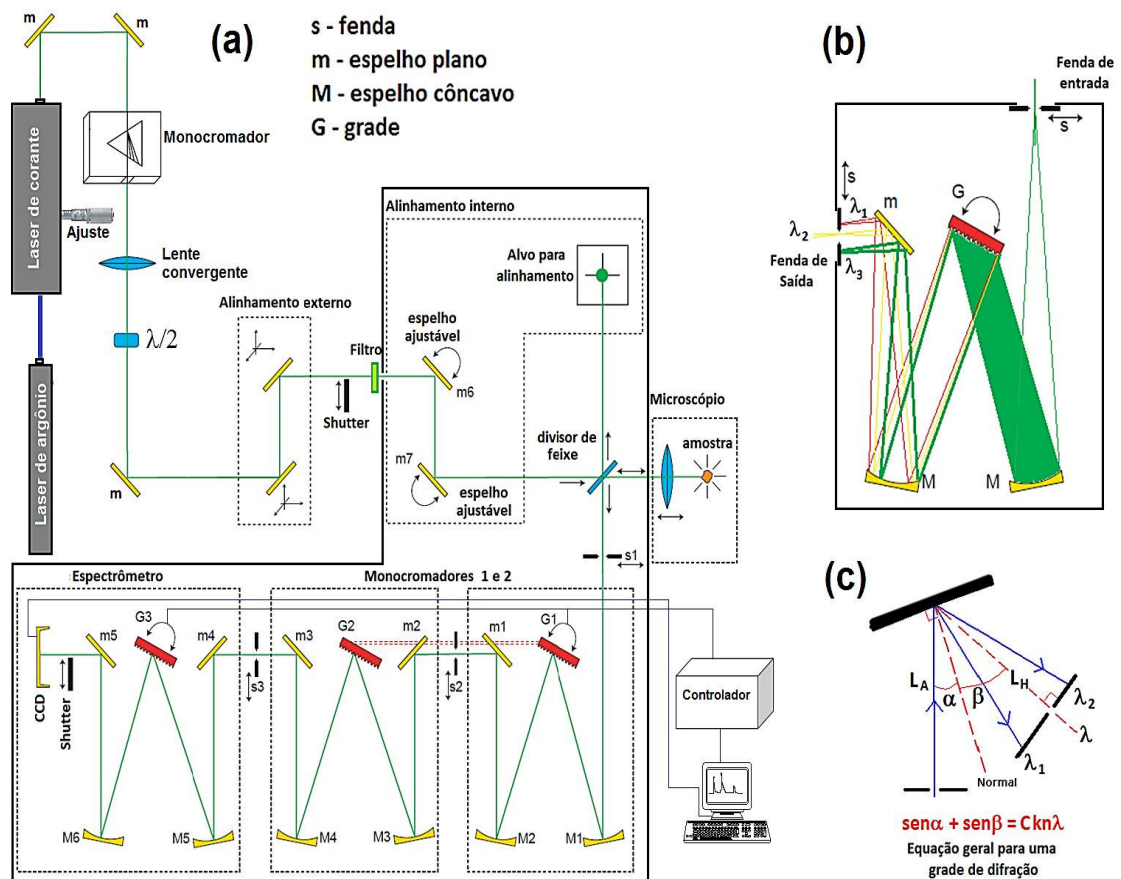
## 2.3 – Instrumentação

---

A montagem experimental empregada na obtenção de nossos resultados encontra-se esquematizada na Figura 2.7 (a) [46]. Foi empregado um sistema de laser sintonizável baseado em um laser de corante bombeado com pelo menos 6W de um laser de Argônio no modo multilinhas. A configuração do laser de corante está mostrada na Figura 2.8. Esta configuração é chamada de configuração anel e é comumente empregada em lasers contínuos. O corante, diluído num solvente apropriado, é bombeado a uma pressão de 40 psi por uma cavidade formando um jato laminar que fluoresce ao receber a excitação de um laser externo. O feixe de fluorescência do corante é então dividido em dois caminhos, definidos pelos espelhos côncavo superior e inferior, que se encontram no semi-espelho de saída formando uma cavidade óptica. Esta cavidade óptica ressoa no comprimento de onda ajustado por um filtro birrefringente que sintoniza um comprimento de onda específico dentro da faixa de fluorescência do corante. Neste trabalho

foram empregados 3 tipos de corantes: DCM especial, Rodamina R6G e Rodamina 560, para cobrir a faixa de 662 a 542 nm. Para medidas feitas em outros comprimentos de onda, o laser de corante foi substituído por um laser de Argônio/Kriptônio que teve suas linhas de plasma eliminadas por filtros de interferência. Estes filtros bloqueiam as linhas de plasma do laser e permitem a passagem apenas da linha de interesse.

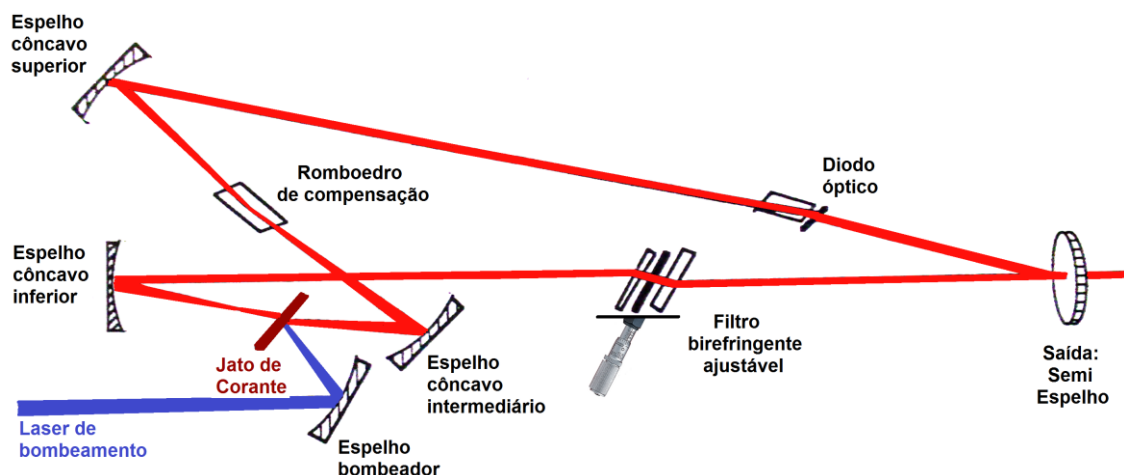
A saída do laser de corante é filtrada por um monocromador, colimada por uma lente convergente e tem sua polarização ajustada convenientemente por uma placa de  $\lambda/2$ . O feixe é então focalizado sobre a amostra por meio de um microscópio, empregando objetivas de 100x ou 80x (N.A = 0.95 e 0.75 respectivamente) para amostras sólidas e de 10x (N.A. = 0.25) para líquidos. A área de um feixe de laser focalizado por uma lente tem um perfil gaussiano e o



**Figura 2.7** – (a) Montagem experimental empregada durante nossas medidas. Figura adaptada da ref. [46]. (b) Esquema de funcionamento de um monocromador do tipo Czerny-Turner. (c) Dispersão de uma grade de difração.  $L_A$  e  $L_H$  são as distâncias da fenda de entrada e do plano de saída, respectivamente. Os ângulos  $\alpha$  e  $\beta$  são, respectivamente, os ângulos do feixe de entrada e do feixe de saída em relação à normal à grade.

diâmetro mínimo iluminado é dado por [17]  $d = \lambda \sqrt{\frac{1}{(N.A.)^2} - 1}$ , onde  $N.A.$  é a abertura numérica da lente. A luz retro espalhada pela amostra é coletada pela mesma objetiva e enviada a um monocromador triplo.

O nosso monocromador triplo é composto de três monocromadores na configuração *Czerny-Turner* [17], como mostrado na Figura 2.7 (b). Nesta configuração, cada monocromador é composto por pelo menos uma grade de difração e dois espelhos côncavos. A entrada e a saída são limitadas por fendas. A fenda de entrada encontra-se no foco do primeiro espelho côncavo que colima a imagem desta fenda sobre a grade de difração. A grade decompõe a imagem em seus diferentes comprimentos de onda difratando-os sobre o segundo espelho côncavo que focaliza a imagem da fenda de entrada no plano da fenda de saída. Como resultado, no plano da fenda de saída formam-se diferentes imagens espacialmente separadas de acordo com os comprimentos de onda contidos no sinal de entrada. A fenda de saída funciona como um filtro espacial permitindo a saída de alguns comprimentos de onda e bloqueando outros. O comprimento de onda de saída é selecionado pelo ângulo de rotação da grade de difração segundo a equação geral  $\text{sen}\alpha + \text{sen}\beta = CKn\lambda$  em que  $\alpha$  e  $\beta$  são os ângulos da luz incidente e difratada em relação à normal da grade como esquematizado na Figura 2.7(c),  $K$  é o número de linhas por milímetro,  $n$  é a ordem de difração,  $C$  é uma constante relacionada à construção da grade e  $\lambda$  é o comprimento de onda difratado no



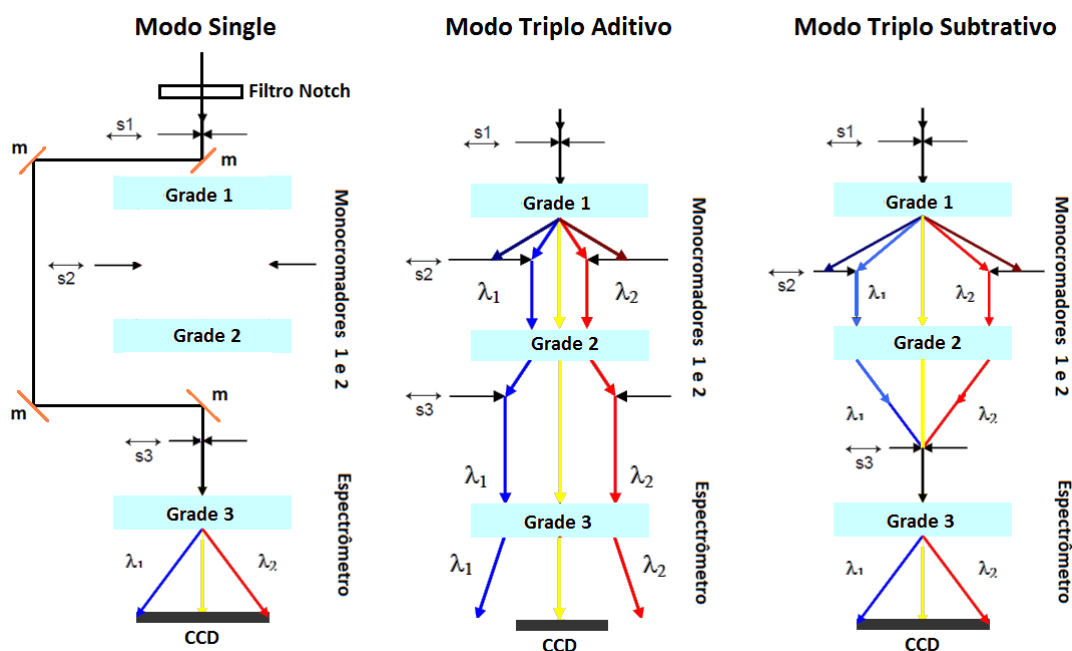
**Figura 2.8** – Diagrama esquemático para o laser de corante na configuração Anel.

ângulo  $\beta$  [47]. Para uma dada grade, a abertura da fenda de entrada define a resolução no plano da fenda de saída [17].

Os dois primeiros monocromadores recebem o nome de pré-monocromadores enquanto o terceiro, o nome de espectrógrafo e estes estágios podem ser utilizados em três configurações: modo simples, modo triplo aditivo e modo triplo subtrativo.

No modo simples, a luz espalhada pela amostra é enviada diretamente ao espectrógrafo sem passar pelos monocromadores 1 e 2. A luz do laser é bloqueada com o uso de filtros especiais (filtros *Notch* ou *Edge*). Este modo apresenta a melhor relação sinal/ruído uma vez que é o modo que possui o menor caminho óptico. A desvantagem do modo simples é o fato de que para cada comprimento de onda é necessário um filtro bloqueador e estes filtros costumam ter uma largura de corte superior a  $100\text{ cm}^{-1}$ , o que impede a medida de picos Raman abaixo deste valor.

No modo triplo aditivo, as fendas são totalmente abertas e as três grades trabalham em série, de forma que uma grade dispersa ainda mais o



**Figura 2.9** – Modos de operação do monocromador triplo. No modo single (simples) apenas a terceira grade é utilizada. No modo triplo aditivo, as três grades trabalham em série resultando numa maior resolução espacial entre os comprimentos de onda que chegam ao CCD. No modo triplo subtrativo, a primeira grade dispersa o sinal e a segunda grade converge o sinal que atravessa a fenda  $S_2$  na fenda  $S_3$ .

sinal disperso pela outra, resultando em um sinal de alta resolução, mas de baixa intensidade.

O modo triplo subtrativo foi o modo utilizado em nossas medidas. Neste modo o primeiro monocromador dispersa a luz vinda da amostra. A imagem da primeira grade de difração é invertida por um espelho e entregue ao segundo monocromador que combina os comprimentos de onda que atravessam a fenda de saída do primeiro monocromador, focalizando-os na fenda de entrada do espectrógrafo. A grande vantagem deste modo de operação é uma discriminação otimizada do sinal espalhado elasticamente permitindo o emprego de lasers de quaisquer comprimentos de onda, e que se possa medir sinal Raman na casa dos  $30 \text{ cm}^{-1}$  ou menos. A Figura 2.9 esquematiza os três modos de operação.

A função dos monocromadores é eliminar a luz espalhada com o mesmo comprimento de onda do laser e enviar ao CCD os comprimentos de onda referentes à luz inelasticamente espalhada pela amostra. Um computador controla a rotação das grades e associa a posição de cada coluna de pixels do CCD a um comprimento de onda de acordo com as posições das grades. O *software* então compõe o espectro mostrando a quantidade de luz que cada coluna de pixels recebe.

As medidas Raman geralmente esbarram em dois pontos críticos. O primeiro é o alinhamento óptico e o segundo é a fluorescência da amostra. O alinhamento deve ser otimizado antes de cada medida. Com relação à possível fluorescência da amostra não há muito o que fazer. Dependendo do modo Raman que se deseja medir, os efeitos da fluorescência podem ser minimizados com o uso de um polarizador na frente da fenda do primeiro monocromador já que a luz, advinda da fluorescência, geralmente mantém a polarização da luz incidente.

Detalhes das especificações dos principais componentes utilizados na montagem da Figura 2.7 e durante nossas medidas estão descritos abaixo:

- 1- Triplo monocromador DILOR XY, equipado com microscópio óptico Olympus BH-2, três grade holográficas de 1800 linhas/mm, CCD2000

da Spectrum One, resfriada a 140 K por nitrogênio líquido, com 1024 colunas de 256 pixels. Objetivas de 10x (N.A = 0.25), 80x (N.A. = 0.75) e 100x (N.A. = 0.95);

- 2- Laser de Argônio/Kriptônio Innova 70C Ion Laser da Coherent;
- 3- Laser de corante 899-01 Dye Ring Laser da Coherent;
- 4- Laser de Argônio Innova 90C Ion Laser da Coherent ;
- 5- Corantes DCM especial, Rodamina R6G e Rodamina 560 da Radiant Dyes Laser dissolvidos em etilenoglicol P.A.

# CAPÍTULO

# 3

## NANOTUBOS E POLIINAS: ESTRUTURAS UNIDIMENSIONAIS DE CARBONO

---

Neste capítulo serão apresentados os principais aspectos físicos e químicos sobre nanotubos de carbono e poliinas do tipo  $C_{2n}H_2$ . Serão discutidas as propriedades vibracionais e eletrônicas necessárias ao entendimento dos nossos resultados, bem como os processos envolvidos na obtenção das amostras de nanotubos de carbono quiralmente enriquecidas e de amostras híbridas  $C_{2n}H_2@nanotubo$ .

## 3.1 – Nanotubos de carbono

---

Os nanotubos de carbono têm sido alvo de grande interesse científico e tecnológico desde a observação experimental dos nanotubos de paredes múltiplas (MWNT) por Iijima em 1991 [48]. Dois anos depois, foi publicado o primeiro trabalho sobre nanotubos de paredes simples (SWNT) [49]. Desde então a pesquisa sobre nanotubos evoluiu rapidamente. Hoje é imenso o número de patentes envolvendo nanotubos (mais de 1000 patentes concedidas apenas nos Estados Unidos) e a melhora nos processos e nos custos de produção viabilizaram aplicações também em larga escala [13]. Do ponto de vista fundamental, os nanotubos de carbono são protótipos unidimensionais que gozam de propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e químicas muito interessantes para aplicações tecnológicas [13, 50].

Fisicamente podemos definir um nanotubo de carbono a partir do grafeno, que é uma folha de átomos de carbono organizados hexagonalmente por ligações covalentes e que, quando empilhada, constitui a grafita. Os nanotubos de carbono nada mais são que folhas de grafeno enroladas cilindricamente. Eles, em geral, mantêm grande parte das propriedades do grafeno, mas também apresentam fenômenos de confinamento quântico devido ao seu caráter unidimensional. A forma pela qual a folha é enrolada define as propriedades eletrônicas do nanotubo.

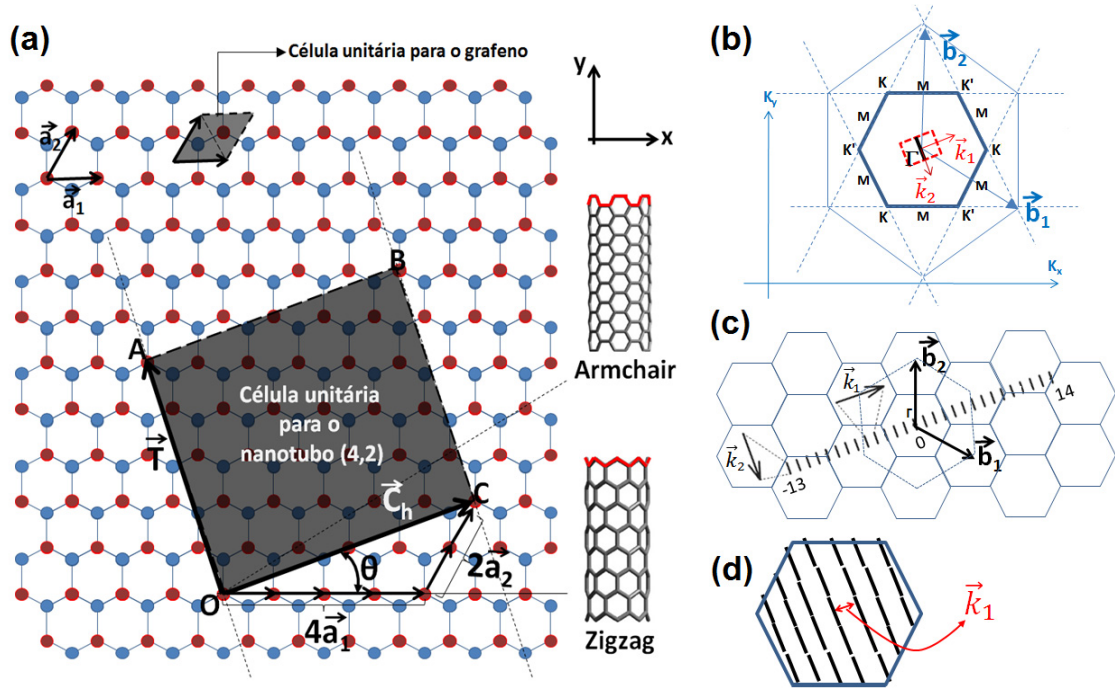
Um esquema da definição de um nanotubo é mostrado na Figura 3.1 (a). A célula unitária do grafeno é formada por dois átomos de carbono separados de 0,142 nm. Cada um destes átomos forma uma sub-rede triangular, e estas duas sub-redes sobrepostas compõem a rede hexagonal mostrada na Figura 3.1 (a) que é descrita pelos vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$ . A célula unitária do nanotubo pode ser definida a partir de um vetor que parte do ponto O e vai até um ponto C, unindo dois átomos de um mesmo tipo, conhecido como vetor quiral  $\vec{C}_h$ . O ângulo quiral  $\theta$  é o ângulo entre  $\vec{C}_h$  e  $\vec{a}_1$ . Imagine agora que cortemos a folha de grafeno ao longo de duas linhas perpendiculares às extremidades deste vetor passando por O e C. O pedaço assim obtido pode então ser enrolado na direção de  $\vec{C}_h$  formando um cilindro de raio  $C_h/2\pi$ . O

tamanho da célula unitária na direção do eixo do cilindro é definido pelo vetor  $\vec{T}$  que representa a translação do átomo O ao próximo átomo cristalograficamente equivalente a ele ao longo do eixo do tubo. Os vetores  $\vec{C}_h$  e  $\vec{T}$  definem a célula unitária do nanotubo e podem ser escritos em termos dos vetores unitários  $\vec{a}_1$  e  $\vec{a}_2$  como:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n, m) \quad (\text{eq. 3.1})$$

$$\vec{T} = t_1\vec{a}_1 + t_2\vec{a}_2 \equiv (t_1, t_2) \quad (\text{eq. 3.2})$$

Sendo  $0 \leq |m| \leq n$  devido à simetria da rede. Os coeficientes  $n, m, t_1$  e  $t_2$  são todos números inteiros. O vetor  $\vec{T}$  pode ser escrito em termos de  $(n, m)$



**Figura 3.1** – (a) Rede hexagonal formada por átomos de carbono numa folha de grafeno. Em destaque, as células unitárias do grafeno e do nanotubo (4,2). Ao lado são mostrados nanotubos especiais formados quando a folha é enrolada em torno de eixos de simetria do hexágono, zigzag se  $\theta = 0$  ou  $(n, 0)$  e armchair se  $\theta = \pi/6$  ou  $(n, n)$ . (b) Primeira zona de Brillouin do grafeno definida pelo hexágono de vértices K e K'. O retângulo no interior do hexágono representa a primeira zona de Brillouin para o nanotubo que, devido ao seu caráter unidimensional, se reduz a um segmento de reta. (c) Primeira zona de Brillouin para o nanotubo (4,2) expandida em  $N = 28$  segmentos de módulo  $k_2 = 2\pi/T$  separados por  $k_1 = 2\pi/C_h = 2/d$  onde  $d$  é o diâmetro do tubo. (d) Os 28 segmentos foram transladados para a primeira zona de Brillouin do grafeno resultando em linhas que cortam o hexágono.

usando a relação  $\vec{T} = t(\hat{z} \times \vec{C}_h)$ , onde  $t$  é uma constante que garante o menor  $\vec{T}$  possível e vale  $\sqrt{3}/d_R$  e  $d_R = \text{mdc}(2m + n, 2n + m)$ . Desta forma temos que:

$$\vec{T} = -\frac{2m + n}{d_R} \vec{a}_1 + \frac{2n + m}{d_R} \vec{a}_2 \quad (\text{eq. 3.3}).$$

O número de hexágonos por célula unitária em um nanotubo pode ser facilmente calculado por:

$$N = \frac{|\vec{C}_h \times \vec{T}|}{|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2|} = \frac{2(m^2 + n^2 + nm)}{d_R} \quad (\text{eq. 3.4}).$$

Logo, o par de índices  $(n, m)$  determina toda a estrutura cristalina de um determinado nanotubo. Alternativamente, podemos também caracterizar o nanotubo pelo seu diâmetro  $d$  e pelo ângulo quiral  $\theta$ , que em termos de  $(n, m)$  podem ser escritos como:

$$d = \frac{C_h}{\pi} = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (\text{eq. 3.5}).$$

onde  $a$  vale  $0,142\sqrt{3}$  nm.

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \right) \quad (\text{eq. 3.6}).$$

A helicidade é o que difere nanotubos entre os intervalos  $0 < \theta < \pi/6$  e  $\pi/6 < \theta < \pi/3$ . Como este parâmetro não interfere nas propriedades vibracionais e eletrônicas, podemos restringir o valor do ângulo quiral ao primeiro intervalo e tratar  $(n, m) = (m, n)$ .

Os tubos com índices  $(n, n)$  ou  $\theta = \pi/6$  e  $(n, 0)$  ou  $\theta = 0$  são enrolados ao longo dos eixos de simetria da folha de grafeno e possuem, portanto, nomes especiais. No primeiro caso são chamados *armchair* e no segundo *zigzag*. Os demais são chamados de quirais. Os eixos *armchair* e *zigzag* são mostrados na Fig. 3.1 (a).

O espaço recíproco é construído pelas combinações de  $\vec{b}_1$  e  $\vec{b}_2$  respeitando a relação:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{i,j} \quad (\text{eq. 3.7}).$$

onde  $\vec{a}_i$  e  $\vec{b}_j$  são vetores base do espaço real e recíproco respectivamente. No espaço recíproco, a primeira zona de Brillouin do grafeno é um hexágono cujos pontos de alta simetria estão destacados na Figura 3.1 (b) por  $\Gamma$ ,  $K$  e  $M$ . O ponto  $\Gamma$  é o centro ou a origem da zona de Brillouin e os pontos  $K$  são os vértices do hexágono. Os vértices consecutivos são distintos entre si pelo fato de não serem conectados por um vetor da rede recíproca e são denotados por  $K$  e  $K'$  respectivamente.

Para os nanotubos, a primeira zona de Brillouin é um retângulo de área  $N$  vezes menor que a zona de Brillouin do grafeno como representado no centro do hexágono na Figura 3.1 (b). No entanto, devido ao confinamento quântico do nanotubo, a região do espaço recíproco se resume a um segmento de reta no interior deste retângulo. Este segmento de reta é contínuo no caso de nanotubos de comprimento infinito e assume valores entre  $-\frac{\pi}{T}$  e  $+\frac{\pi}{T}$  onde  $T$  é o vetor de translação da célula unitária.

Para mapear o espaço recíproco do nanotubo sobre a primeira zona de Brillouin do grafeno, deve-se multiplicar em  $N$  vezes a primeira zona de Brillouin do nanotubo para que o seu volume no espaço dos vetores de onda seja compatível ao da primeira zona de Brillouin do grafeno. O resultado são  $N$  segmentos separados por  $2\pi/C_h$  como esquematizado na Figura 3.1 (c) [51]. Por dobramento de zona ou *zone-folding*, estes  $N$  segmentos são projetados sobre a primeira zona de Brillouin do grafeno resultando em linhas espaçadas por  $2/d$ , onde  $d$  é o diâmetro do nanotubo, como mostrado na Figura 3.1 (d). Estas linhas representam os vetores de onda permitidos e recebem o nome de linhas de corte. Elas são resultado da quantização de  $\vec{k}_1$  devido às condições de contorno periódicas impostas às funções de onda na direção circunferencial e ao caráter unidimensional do tubo.

A grande vantagem de se mapear o espaço recíproco dos nanotubos sobre a primeira zona de Brillouin do grafeno é podermos aproveitar os cálculos da estrutura eletrônica e vibracional feitos para o grafeno que possui apenas 2 átomos por célula unitária.

## 3.2 – Dispersão eletrônica e de fônons para nanotubos de carbono

---

As propriedades ópticas e elétricas de um material são determinadas através da dispersão eletrônica e de fônons.

### 3.2.1 – Dispersão de elétrons

Para o grafeno, a dispersão eletrônica pode ser calculada pelo método de *Tight Binding* [52, 53]. Este método fornece, com boa aproximação, informações necessárias para a compreensão da estrutura eletrônica do grafeno e conseqüentemente dos nanotubos de carbono. O método combina os orbitais atômicos que são autofunções do hamiltoniano do átomo isolado para compor as autofunções do hamiltoniano do sistema. Considerando apenas os elétrons  $\pi$  e interações entre primeiros vizinhos, os autovalores de energia  $E(\vec{k})$  para o grafeno são dados por:

$$E^{\pm}(\vec{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \sqrt{|f(\vec{k})|^2}}{1 \pm s_0 \sqrt{|f(\vec{k})|^2}} \quad (\text{eq. 3.8})$$

onde as constantes  $\varepsilon_{2p}$ ,  $\gamma_0$  e  $s_0$  são parâmetros obtidos empiricamente ou por cálculos de primeiros princípios e

$$\sqrt{|f(\vec{k})|^2} = \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_y a}{2} \cos \frac{k_x a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_x a}{2}},$$

sendo  $a = 0,142\sqrt{3}$  nm.

Na Figura 3.2 (a) é mostrada uma representação tridimensional da dispersão eletrônica para o grafeno gerada pela eq. 3.8 com os parâmetros  $\varepsilon_{2p} = 0$ ,  $\gamma_0 = -3.033$  eV e  $s_0 = 0.129$  [52]. A superfície superior representa a banda de condução [ $\pi^*$  ou  $E^-(\vec{k})$ ] e a inferior a de valência [ $\pi$  ou  $E^+(\vec{k})$ ]. Ambas se tocam apenas nos pontos K, que é onde se encontra o nível de Fermi e a

densidade de estados é nula. Assim, o grafeno é considerado um semicondutor de gap nulo [52].

Para obter a dispersão eletrônica para os nanotubos em primeira aproximação, basta considerar a discretização dos vetores de onda dada pelas linhas de corte, levando então estes valores à primeira zona de zona de Brillouin do nanotubo por dobramento de zona. Assim, a dispersão eletrônica unidimensional dos nanotubos pode ser escrita como:

$$E_{\mu}^{(n,m)}(k) = E^{\pm} \left( k \frac{\vec{k}_2}{k_2} + \mu \vec{k}_1 \right) \quad (\text{eq. 3.9})$$

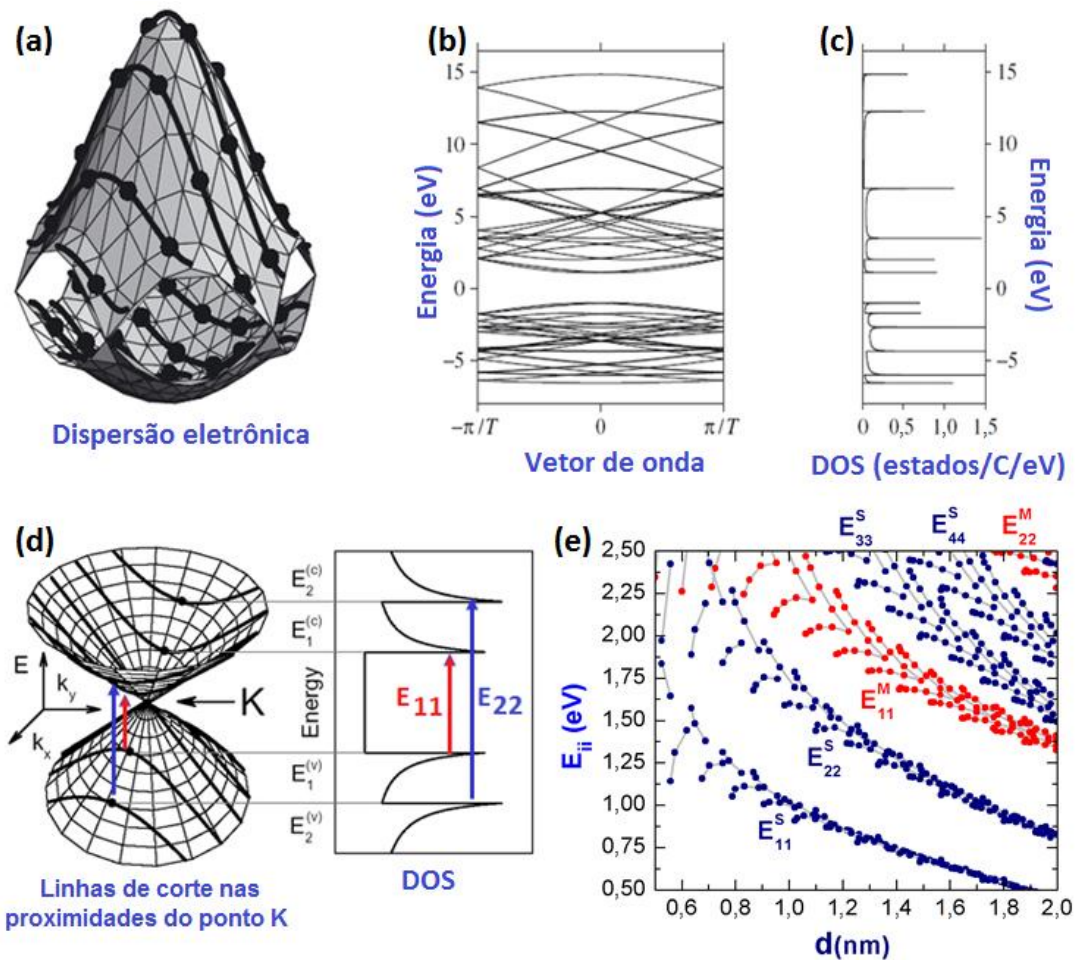
onde  $-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}$  e  $\mu = 0, 1, 2, \dots, N - 1$ . Como exemplo, está esquematizada na Figura 3.2 (a), a sobreposição das linhas de corte do nanotubo (4,2) à superfície tridimensional gerada pela eq. 3.8. Elas representam os valores permitidos de energia para este nanotubo e, ao serem projetadas na primeira zona de Brillouin do nanotubo, resultam na dispersão eletrônica dada pela eq. 3.9 e mostrada na Figura 3.2 (b). Note que neste caso há um *gap* entre a banda de valência e de condução, o que caracteriza um nanotubo semicondutor. Se uma linha de corte passa por um ponto K, o nanotubo é condutor (metálico). Em primeira aproximação, um terço dos nanotubos é considerado metálico, o que é garantido pela condição  $2n + m = 3p$  ou  $n - m = 3p$ , sendo  $p$  um inteiro [52, 54]. Assim serão metálicos os nanotubos *armchair*  $(n, n)$  para qualquer  $n$  e os *zigzag*  $(n, 0)$  com  $n$  múltiplo de 3. A rigor, apenas os tubos *armchair* são de fato metálicos. Se considerarmos efeitos de curvatura, os nanotubos *zigzag*  $(3p, 0)$  [13] apresentam uma pequena abertura de *gap* que vai com  $1/d$ . Os nanotubos semicondutores são classificados em duas classes, S1 ou S2, de acordo com  $(n - m) \bmod 3 = 1$  ou  $2$  o que se relaciona às posições das linhas de corte em relação ao ponto K.

A densidade de estados (DOS) eletrônicos, ou seja, o número de estados, ocupados ou não, por volume do espaço recíproco e por intervalo de energia, é mostrado na Figura 3.2 (c). A densidade de estados eletrônicos pode ser calculada pela expressão [55]:

$$\rho(E) = \frac{T}{2\pi N} \sum_i \int \left| \frac{\partial E^\pm(\vec{k})}{\partial k} \right|^{-1} \delta(k - k_i) dk \quad (\text{eq. 3.10})$$

em que a soma é feita sobre todas as N bandas de valência e condução. A densidade de estados dos nanotubos é composta por picos de alta intensidade conhecidos por singularidades de van Hove, característicos de sistemas unidimensionais. A separação entre estes picos depende do diâmetro e da quiralidade dos tubos.

As transições ópticas entre as singularidades de van Hove são regidas por condições de simetria e, para uma luz polarizada na direção axial do tubo, acontecem predominantemente entre linhas de corte de mesmo índice  $\mu$  como



**Figura 3.2** – (a) Linhas de corte para o nanotubo (4,2) sobrepostas às bandas de valência e condução do grafeno, calculadas por dobramento de zona. (b) e (c) Diagrama de bandas para o nanotubo (4,2) obtido por *zone-folding* de (a) e a densidade de estados para o diagrama de bandas em (b), respectivamente. (d) Transições eletrônicas entre as singularidades de van Hove de um nanotubo. (e) Mapeamento das transições entre as singularidades em função dos diâmetros dos nanotubos [51, 57].

mostrado na Figura 3.2 (d). A Figura 3.2 (d) também mostra que as singularidades de van Hove são associadas aos topos (banda de valência) ou aos mínimos (banda de condução) das sub-bandas originadas pelas linhas de corte na dispersão eletrônica do grafeno. A Figura 3.2 (e) mostra as energias das transições opticamente permitidas mediadas por luz polarizada ao longo do eixo do tubo em função do diâmetro do mesmo. Esta figura é conhecida por gráfico de Kataura por ter sido proposta por Kataura e colaboradores em 1999 [56]. Cada ponto representa uma transição eletrônica opticamente permitida de um determinado nanotubo  $(n, m)$ . As transições são indexadas por  $E_{ii}$  onde  $i$  assume valores inteiros correspondentes às ordens das singularidades de van Hove em relação ao nível de Fermi. Assim  $E_{44}$  refere-se às transições entre as quartas singularidades medidas a partir do nível de Fermi. Os índices M e S na parte superior de  $E_{ii}$  referem-se a nanotubos metálicos e semicondutores, respectivamente. O gráfico de Kataura, mostrado na Fig. 3.2 (e), foi obtido pelo método *Tight Binding* estendido, que leva em conta efeitos de curvatura e de muitos corpos [57].

### 3.2.2 – Dispersão de fônons

Em primeira aproximação, as relações de dispersão de fônons em nanotubos de carbono também podem ser obtidas a partir das relações de dispersão de fônons para o grafeno de forma análoga ao que foi feito para a dispersão eletrônica [52]. Os três graus de liberdade de cada átomo da célula unitária do grafeno dão origem a seis ramos de fônons e o diagrama de dispersão de fônons para o grafeno pode ser calculado pelo modelo da constante de força que consiste em resolver a equação de movimento:

$$M_i \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{u}_i = \sum_{j=1}^n K_{ij} (\vec{u}_j - \vec{u}_i) \quad (i = 1, \dots, N) \quad (\text{eq. 3.11})$$

em que  $M_i$  e  $\vec{u}_i$  são respectivamente a massa e a posição do átomo  $i$  e  $K_{ij}$  a constante de força entre os átomos  $i$  e  $j$ .  $N$  é o número de pares de átomos na célula unitária do nanotubo e a soma é feita sobre os  $n$  vizinhos mais próximos.

De maneira análoga à dispersão eletrônica, a dispersão de fônons dos nanotubos (exceto os modos correspondentes às vibrações radiais dos átomos de carbono) pode ser obtida da dispersão de fônons do grafeno considerando apenas os valores nas linhas de corte e por dobramento de zona:

$$\omega^{m\mu}(k) = \omega_{graf}^m \left( k \frac{\vec{k}_2}{k_2} + \mu \vec{k}_1 \right) \quad (\text{eq. 3.12})$$

Com  $m = 1, \dots, 6$ ;  $-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}$  e  $\mu = 0, 1, 2, \dots, N - 1$ .

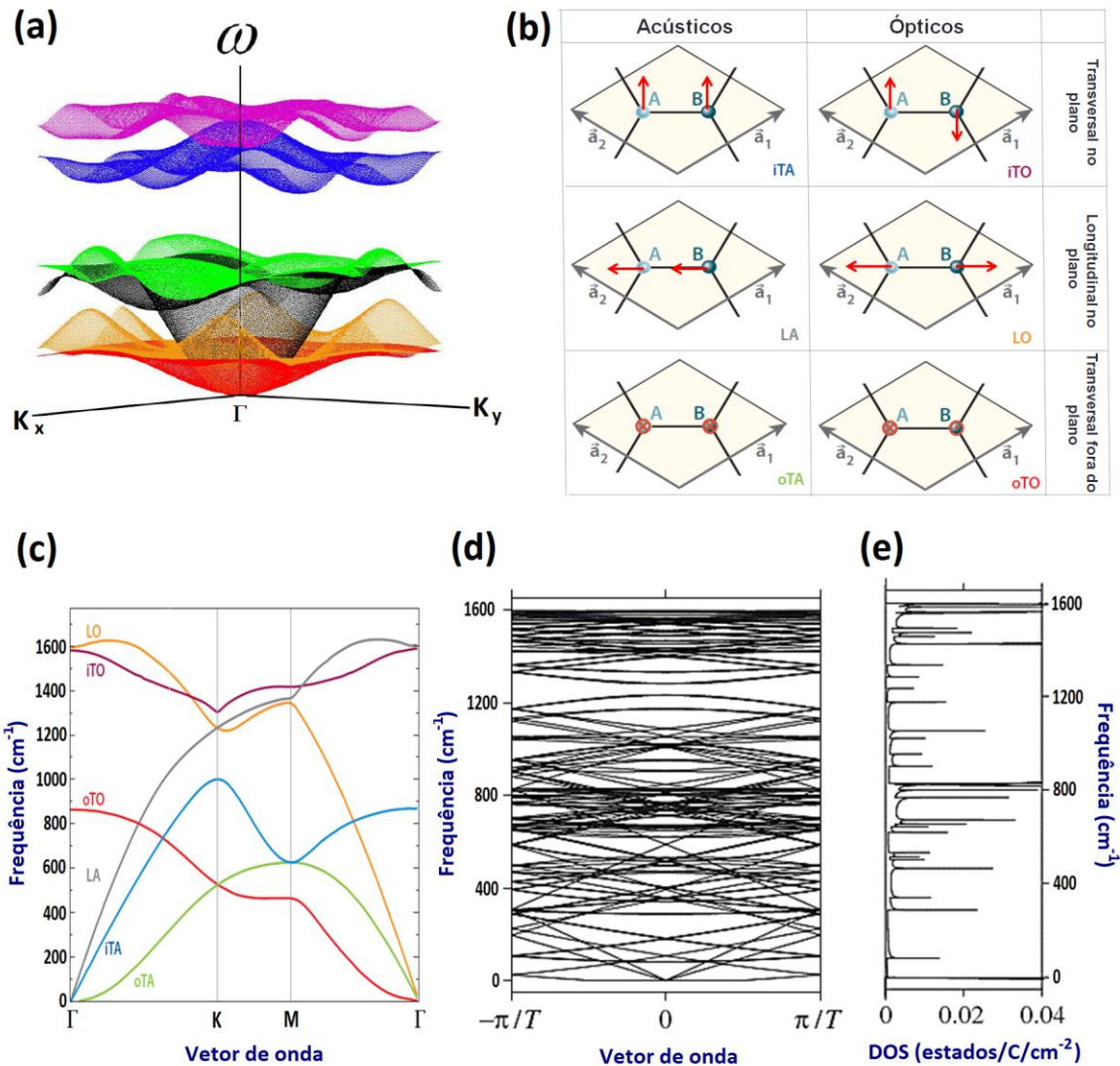


Figura 3.3 – (a) Seis superfícies de fônons nas proximidades do centro da primeira zona de Brillouin do grafeno Ref.[58 ]. (b) Vibrações que originam os seis ramos de fônons no grafeno. (c) Diagrama bidimensional dos seis ramos de fônons entre os pontos de alta simetria [59]. (d) Dispersão de fônons para a primeira zona de Brillouin do nanotubo (4,2) obtida a partir de linhas de corte sobrepostas à dispersão de fônons na primeira zona de Brillouin do grafeno. (e) Densidade de estados de fônons da dispersão em (d) [51].

A Figura 3.3 (a) esquematiza as seis superfícies ou ramos de fônons em torno do centro da primeira zona de Brillouin do grafeno obtidas pelo método da constante de força [58]. Cada superfície está associada a um modo de vibração dos átomos na célula unitária. Três superfícies correspondem aos modos acústicos e três aos modos ópticos como mostrado na Figura 3.3 (b). Estes modos podem ser transversais ou longitudinais, no plano do grafeno ou fora dele. No ponto  $\Gamma$  todas as células unitárias vibram em fase. A dispersão de fônons pode ser mostrada percorrendo os pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin a partir do ponto  $\Gamma$  o que resulta no diagrama comumente utilizado, mostrado na Figura 3.3 (c) [59]. Para obter a dispersão de fônons para um nanotubo, as linhas de corte devem ser sobrepostas às superfícies da Figura 3.3 (a) para toda a primeira zona de Brillouin do grafeno, o que por dobramento de zona resultam em  $6N$  ramos de fônons para o nanotubo. Nas Figuras 3.3 (d) e 3.3 (e) temos respectivamente a representação da dispersão de fônons dos  $6N$  ramos de fônons para a primeira zona de Brillouin do nanotubo (4,2) obtida por dobramento de zona e a densidade de estados de fônons.

O método de dobramento de zona fornece bons resultados, mas prevê frequência nula para o modo de respiração radial do nanotubo (RBM), pois não leva em conta efeitos de curvatura. Para se determinar a frequência do modo de respiração radial de um nanotubo deve-se aplicar o método de constante de força para os  $2N$  átomos na célula unitária do nanotubo.

### 3.3 – Espalhamento Raman em nanotubos de carbono

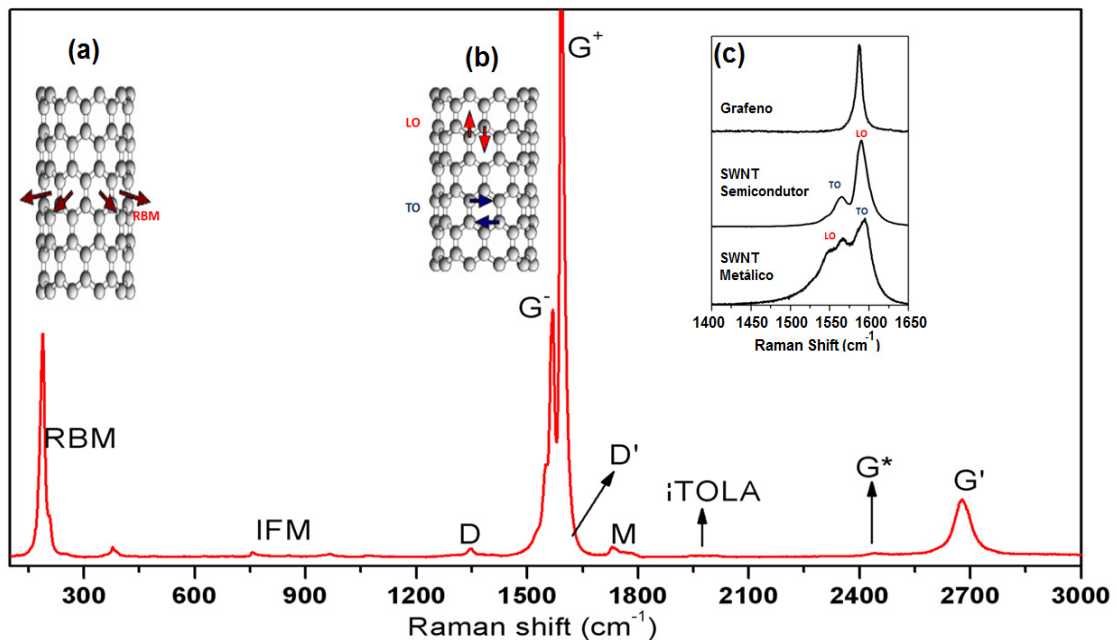
---

A Figura 3.4 destaca os picos presentes em um espectro Raman de nanotubos de carbono de paredes simples (SWNT) entre  $50$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ . As bandas observadas na região entre  $50$  e  $500\text{ cm}^{-1}$  correspondem às vibrações em que todos os átomos do tubo vibram em fase na direção radial como se o tubo estivesse respirando, Figura 3.4 (a). Estes picos são exclusivos dos nanotubos e são chamados de modos de respiração radial ou RBM, sigla de *Radial Breathing Modes*. A teoria da elasticidade prevê uma dependência da

frequência  $\omega_{RBM}$  com o inverso do diâmetro do tubo [13]. Experimentos confirmam que, em primeira aproximação, a relação entre a frequência destes modos de vibração e o diâmetro dos tubos é do tipo  $\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B$ , onde os parâmetros A e B são determinados experimentalmente, sendo que A descreve o comportamento elástico do nanotubo e B a interação entre o tubo e o meio em que se encontra.

Entre 600 e 1100  $\text{cm}^{-1}$  aparecem bandas muito fracas conhecidas por IFM (*Intermediate Frequency Modes*). Estas bandas também são dependentes do diâmetro e da quiralidade  $(n, m)$  do nanotubo e geralmente envolvem a combinação de dois fônons sendo que um deles é um fônon acústico no interior da zona de Brillouin do grafeno opticamente ativado pela aplicação das linhas de corte e o dobramento de zona [54].

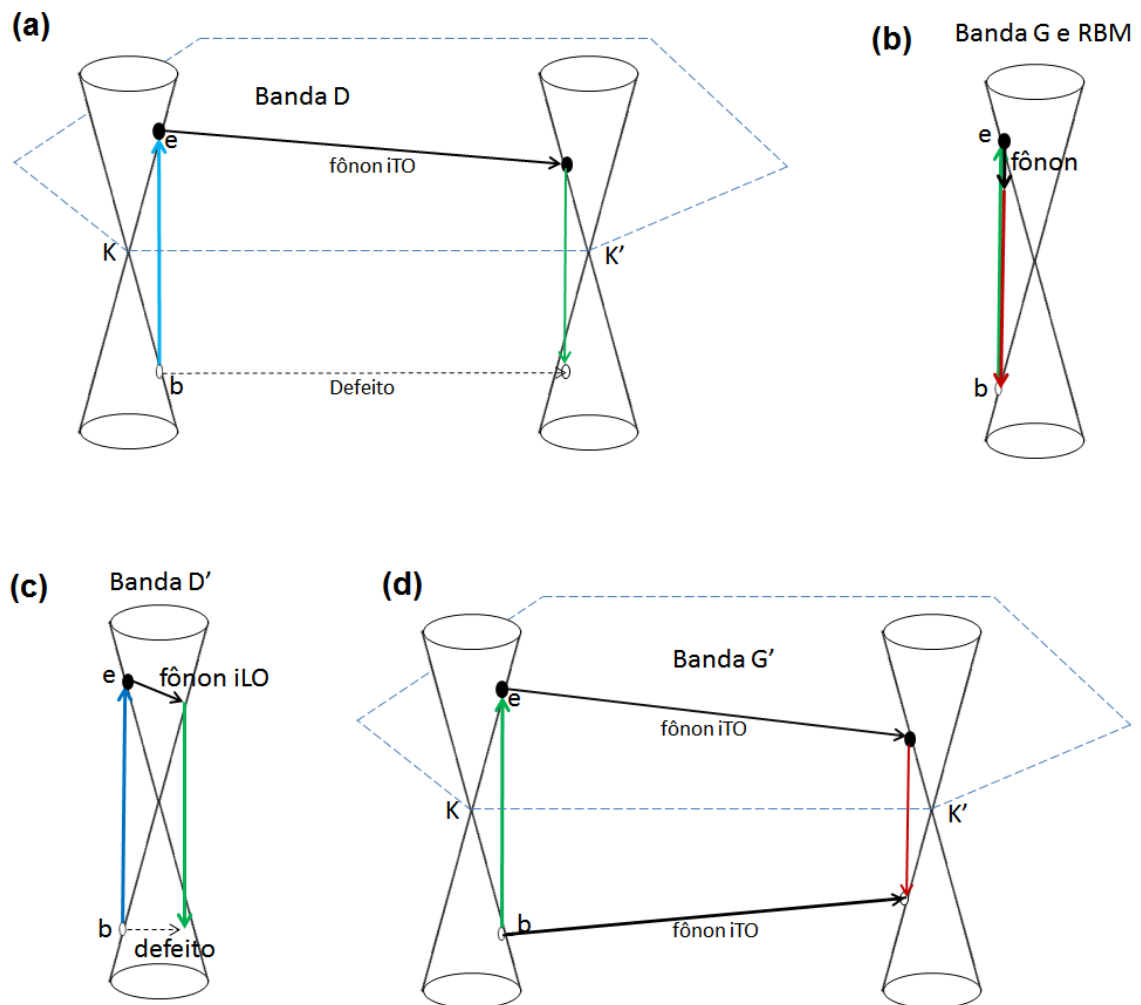
Nas proximidades de 1350  $\text{cm}^{-1}$  encontra-se uma banda dispersiva conhecida por banda D. Esta banda está presente quando a simetria translacional do grafeno é quebrada e é sempre induzida por desordem ou defeitos na rede. Ela surge devido a um processo de espalhamento Raman de



**Figura 3.4** – Bandas Raman presentes no espectro de um nanotubo de parede simples. Inserções (a) e (b) apresentam representações esquemáticas dos movimentos dos átomos para o RBM e para a banda G, respectivamente. A inserção (c) mostra a banda G para o grafeno e SWNTs semicondutores e metálicos, respectivamente.

dupla ressonância, do qual participam um fônon e um defeito. Neste processo, tanto o elétron quanto o buraco são espalhados das mediações do ponto K para as mediações do ponto K'. O elétron (ou buraco) é espalhado inelasticamente por um fônon e o buraco (ou o elétron) é espalhado elasticamente por um defeito como ilustrado na Figura 3.5 (a) [60]. A recombinação do elétron com o buraco acontece nas proximidades de K'.

A banda G é oriunda de modos tangenciais à superfície do tubo ou à superfície da folha de grafeno. Para o grafeno, os modos associados a esta banda são duplamente degenerados e a banda G se apresenta como um único pico em  $1582\text{ cm}^{-1}$ . No caso dos nanotubos, devido à quebra de simetria originada do enrolamento da folha de grafeno, a banda G se divide em até seis picos, em dois conjuntos contendo três fônons de simetria  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  e  $E_{2g}$  (ou  $A_1$ ,



**Figura 3.5** – Processos responsáveis pelas principais bandas Raman de nanotubos de carbono de paredes simples.

$E_1$  e  $E_2$  para tubos quirais) conforme previsto pela teoria de grupos [52]. Dois destes picos são mais intensos e são chamados na literatura de bandas  $G^+$  e  $G^-$  e são relacionadas, para os nanotubos semicondutores, aos modos totalmente simétricos longitudinais (LO), paralelos ao eixo do nanotubo, e transversais (TO), perpendiculares ao eixo do tubo, mostrados na Figura 3.4 (b). No caso de nanotubos metálicos esta relação geralmente se inverte devido à anomalia de Kohn [61]. A separação entre estas bandas aumenta à medida que o diâmetro diminui. Na inserção (c) de Figura 3.4 podemos comparar os espectros da banda G do grafeno e de nanotubos de paredes simples metálicos e semicondutores. Devido a um forte acoplamento elétron-fônon, a componente  $G^-$  para os nanotubos metálicos é alargada e assimétrica e se ajusta por uma forma de linha conhecida como curva Breit-Wigner-Fano (BWF). A BWF é associada à interação entre um estado discreto, no caso um fônon, e um contínuo de estados eletrônicos resultando num processo de interferência entre eles [62]. Tanto a banda G quanto os picos RBM envolvem fônons do centro da zona de Brillouin como esquematizado na Figura 3.5 (b)

Quando a banda D é muito intensa, é possível observar uma pequena banda em aproximadamente  $1620\text{ cm}^{-1}$ , conhecida como  $D'$ , que aparece como um pequeno ombro à direita da banda G. Esta banda se deve a processos de dupla ressonância semelhantes ao da banda D, mas envolvendo espalhamentos apenas nas mediações do mesmo ponto K como ilustrado na Figura 3.5 (c).

Acima da banda G teremos apenas sobretons ou combinações de fônons. O primeiro deles é a banda M em torno de  $1750\text{ cm}^{-1}$  que pode ser decomposta em duas sub-bandas  $M^+$  (maior frequência) e  $M^-$  (menor frequência). A sub-banda  $M^-$  dispersa com a energia do laser enquanto a outra não. A banda M é atribuída a sobretons de modos oTO (*out of plane*) em  $867\text{ cm}^{-1}$ . [63]. Nas mediações de  $1900\text{ cm}^{-1}$  encontra-se uma banda altamente dispersiva chamada de iTOLA. Esta banda se origina de uma combinação intravale de um fônon transversal óptico (iTÓ) e um longitudinal acústico (LA) opticamente ativado pelo desdobramento de zona conectando os ponto K e K'.

A banda G' é o sobretom da banda D e por isto é chamada muitas vezes de banda 2D. Ela não depende de desordem na rede para existir e ocorre num processo de tripla ressonância envolvendo dois fônons que conectam os pontos K e K' como na Figura 3.5 (d) [60]. Na tripla ressonância, tanto os elétrons quanto os buracos são espalhados ressonantemente para as proximidades de K' onde ocorre a recombinação do elétron com o buraco. A intensidade Raman de picos que envolvem dois fônons ou um fônon e um defeito é descrita por teoria de perturbação dependente do tempo de quarta ordem representada pela eq. 2.16. O pico assimétrico G\* que é observado à esquerda da banda G' é considerado como uma combinação intervala de fônons iTO e LA [64].

### 3.4 – A banda G de grafenos e nanotubos de carbono e o acoplamento elétron-fônon.

---

Alguns fônons, sob certas condições, podem promover a formação de pares elétron-buraco. Este processo renormaliza a energia e o tempo de vida do fônon. Em materiais metálicos, este acoplamento elétron-fônon dá origem à anomalia de Kohn, que é caracterizada pela descontinuidade na derivada da dispersão do fônon devido à abrupta diminuição da frequência do fônon pela mudança na blindagem dos elétrons de condução pelas vibrações de rede. A anomalia de Kohn ocorre em fônons cujo vetor de onda conecta dois estados eletrônicos na superfície de Fermi [61, 65, 66].

Para o grafeno e os nanotubos de carbono [61], o acoplamento elétron-fônon aparece em fônons de vetor de onda  $|\vec{q}| = 0$  e  $|\vec{q}| = |\vec{K}|$ . Este acoplamento é o responsável pelo alargamento da componente  $G^-$  em nanotubos metálicos e pelo fato de que, nestes nanotubos, ela geralmente se apresenta em frequências mais baixas que em nanotubos semicondutores de mesmo diâmetro. A literatura é rica de trabalhos tanto experimentais [67-70] quanto teóricos [61, 65, 66, 71, 72] que mostram uma forte dependência da frequência e da largura da banda G com o nível de Fermi devido ao

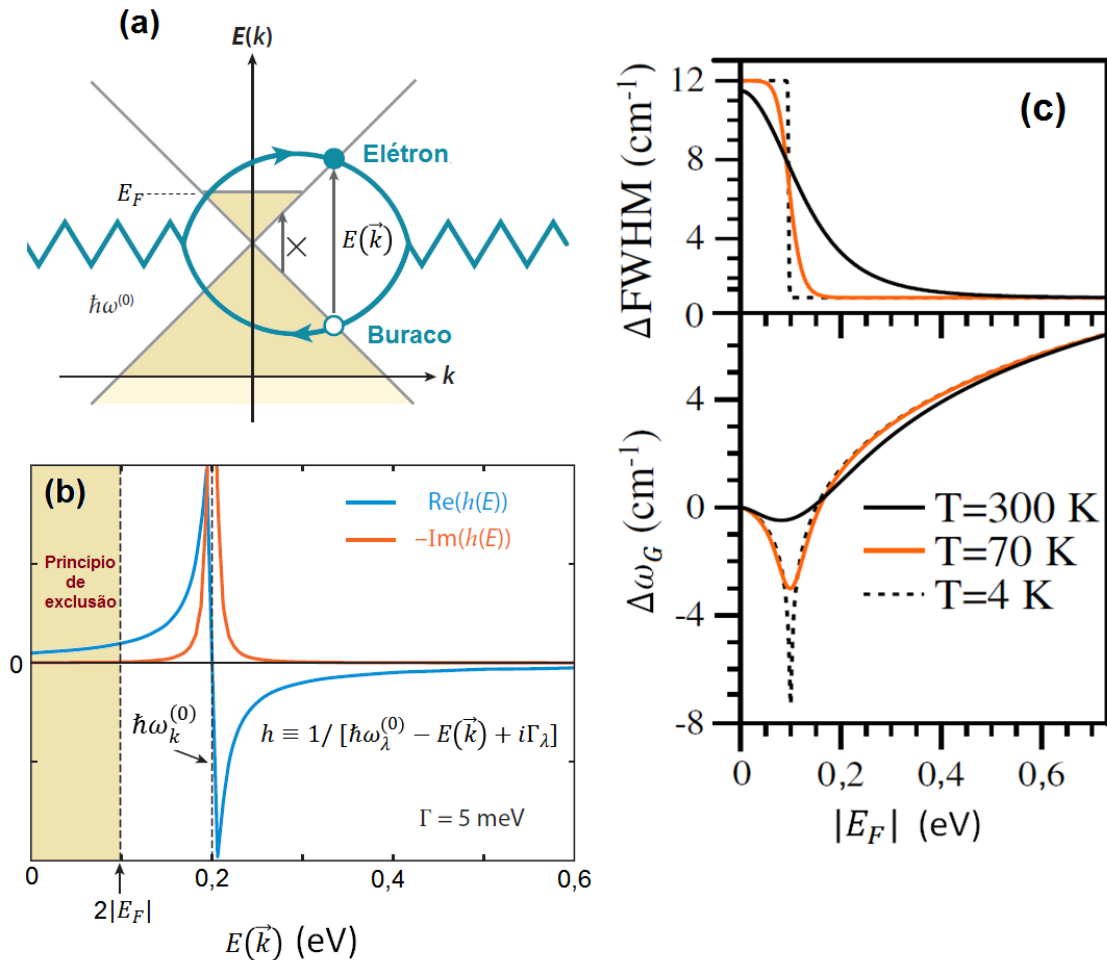
acoplamento elétron-fônon. A interação elétron-fônon pode ser estudada por teoria de perturbação dependente do tempo de segunda ordem que estabelece uma correção na energia do fônon pela interação com o elétron:

$$\hbar\omega_k = \hbar\omega_k^{(0)} + \hbar\omega_k^{(2)} \quad (\text{eq. 3.13})$$

onde  $\omega_k^{(0)}$  é a frequência não perturbada do fônon de vetor de onda  $\vec{q}_k$ . A correção de segunda ordem  $\hbar\omega_k^{(2)}$  pode ser escrita como [61, 65, 68]:

$$\hbar\omega_k^{(2)} = \text{Re} \left\{ \gamma \sum_{\vec{k}} \frac{|\langle eh(\vec{k})|H_{ef}|\omega_\lambda\rangle|^2}{\hbar\omega_k^{(0)} - E(\vec{k}) + i\Gamma_{EPC}} [f_h(\vec{k}) - f_e(\vec{k})] \right\} \quad (\text{eq. 3.14}).$$

O elemento de matriz  $\langle eh(\vec{k})|H_{ef}|\omega_k\rangle$  está associado ao processo de



**Figura 3.6** – (a) Criação de um par elétron-buraco mediado por um fônon de energia  $\hbar\omega_k^{(0)}$ . (b) Correção na energia e no tempo de vida do fônon em função de  $E(\vec{k})$  e do nível de Fermi; (c) Dependência em função da energia de Fermi e da temperatura para a frequência e para a largura dos picos da banda G correspondentes aos fônons envolvidos na anomalia de Kohn. Estas figuras foram adaptadas das refs. [65, 66, 71].

criação de um par elétron-buraco  $|eh\rangle$  de momento  $\vec{k}$  pela interação  $H_{ef}$  a partir da absorção de um fônon  $|\omega_k\rangle$ , e  $E(\vec{k})$  é a diferença entre as energias do elétron na banda de condução e do buraco na banda de valência. As funções  $f_h(\vec{k})$  e  $f_e(\vec{k})$  são as distribuições de Fermi-Dirac para o elétron e para o buraco, respectivamente, e  $\Gamma_{EPC}$  é o fator de amortecimento, devido ao acoplamento elétron-fônon, relacionado ao tempo de vida do decaimento, de modo que a largura de linha total seja  $\Gamma_k = \Gamma_k^{(0)} + \Gamma_{EPC}$ . A soma na eq. 3.14 deve ser feita sobre todos os possíveis pares elétron-buraco, incluindo os que tiverem energia maior que  $\hbar\omega_k^{(0)}$ .

A Figura 3.6 (a) mostra o processo de formação de pares elétron-buraco mediado por fônons numa linha de corte passando pelo ponto K da zona de Brillouin do grafeno. Observe que a formação dos pares está condicionada à posição do nível de Fermi  $E_F$ . Se considerarmos que o elemento de matriz  $\langle eh(\vec{k})|H_{ef}|\omega_\lambda\rangle$  é uma função bem comportada de  $E(\vec{k})$ , o comportamento da eq. 3.14 é regido pela função  $h \equiv 1/[\hbar\omega_\lambda^{(0)} - E(\vec{k}) + i\Gamma_\lambda]$ . A parte real desta função rege a correção da energia e a parte imaginária rege a correção no tempo de vida do fônon. A soma na equação 3.14 é feita sobre todos os valores de  $E(\vec{k})$  exceto os proibidos pelo princípio de exclusão de Pauling devido à posição do nível de Fermi. Esta situação está representada na Figura 3.6 (b) que mostra a contribuição das partes real e imaginária de  $h$  em função de  $E(\vec{k})$  e  $E_F$  para fônons da banda G, ou seja,  $\hbar\omega_k^{(0)} = 0,2$  eV. A região hachurada,  $E(\vec{k}) < 2|E_F|$ , nas Figuras 3.6 (a) e (b) correspondem aos valores de  $h$  não contabilizados pela soma da eq. 3.14 devido ao princípio de exclusão de Pauli presente na equação por meio das distribuições de Fermi  $f_h(\vec{k})$  e  $f_e(\vec{k})$  que anulam a correção de segunda ordem se  $E(\vec{k}) < 2|E_F|$ . A Fig. 3.6 (c) representa o que é observado em experimentos envolvendo deslocamento do nível de Fermi. Observe na Fig. 3.6 (b) que se deslocarmos o módulo da energia de Fermi  $|E_F|$  de 0 até  $\frac{\hbar\omega_\lambda^{(0)}}{2}$  vamos eliminando da soma na eq. 3.14 a parte positiva da parte real de  $h$  fazendo com que a frequência do fônon  $\omega_\lambda$  caia. Se  $2|E_F| = 0,2$  eV, toda a parte positiva de  $h$  é eliminada da soma na eq.

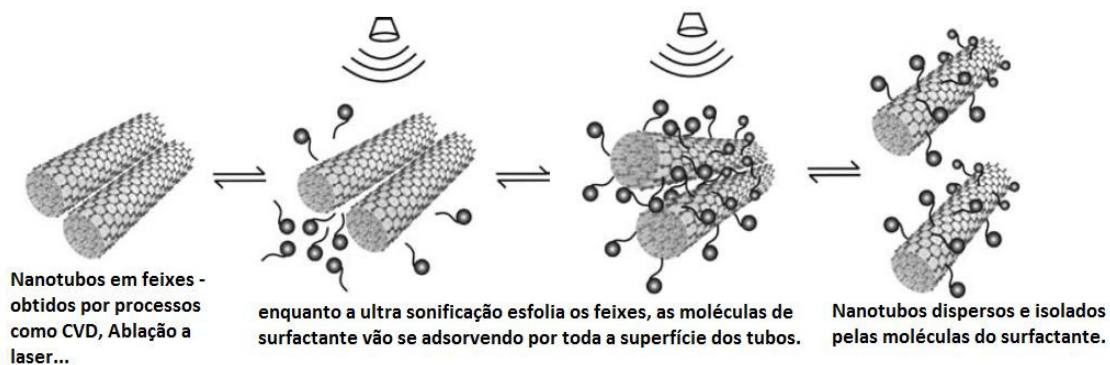
3.14 e a frequência do fônon passa por um mínimo como podemos ver na Fig. 3.6 (c). Quando o valor de  $|E_F|$  supera  $\frac{\hbar\omega_\lambda^{(0)}}{2}$  a parte negativa de  $h$  também começa a ser eliminada do somatório na eq. 3.14 e a frequência do fônon aumenta como observado na Fig. 3.6 (c). O mesmo raciocínio é válido para a parte imaginária de  $h$ , representada pela curva laranja na Fig. 3.6 (b). Esta parte apresenta apenas valores positivos cuja contribuição é máxima em  $|E_F| = 0$  e tende a zero rapidamente para  $|E_F| > \frac{\hbar\omega_\lambda^{(0)}}{2}$  como mostra a figura. Isto se reflete na largura da banda G como ilustra a Fig. 3.6 (c). Desta forma, o tempo de vida do fônon é mínimo para  $|E_F| = 0$  e tende a um valor máximo para  $|E_F| > \frac{\hbar\omega_\lambda^{(0)}}{2}$ .

### 3.5 - Amostras de nanotubos quiralmemente enriquecidas

---

Os nanotubos de carbono brutos (“*raw*” ou “*as grown*”) apresentam uma larga distribuição de diâmetros e quiralidades, o que resulta numa mistura de nanotubos de propriedades físicas bastante diversificadas. A dificuldade em obter amostras de nanotubos de geometria bem definida vem sendo contornada pelo desenvolvimento de métodos de separação [73-75]. Um método que tem tido grande sucesso é o método de ultracentrifugação em gradiente de densidade conhecido por DGU do inglês *Density Gradient Ultracentrifugation*.

Para a realização do DGU, os nanotubos brutos, que geralmente se encontram em feixes precisam ser separados, o que consiste em dispersá-los em uma solução contendo algum surfactante. Os surfactantes são moléculas com regiões hidrofílicas e hidrofóbicas que, devido à esta anfifilicidade, tendem a ser adsorvidos em interfaces e se auto acumularem em estruturas supramoleculares. O surfactante promove uma funcionalização não covalente que aumenta a solubilidade e a dispersibilidade dos nanotubos. A dispersão dos nanotubos é promovida por uma ultrasonificação da solução, onde eles são esfoliados dos feixes pela ultrasonificação na presença do surfactante. À

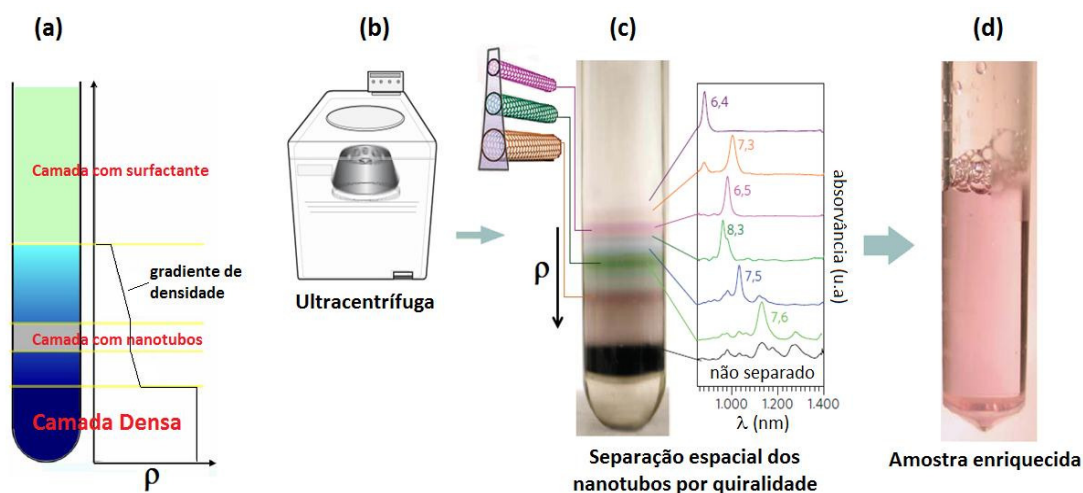


**Figura 3.7** – Esfoliação de feixes de nanotubos numa solução contendo surfactante por meio de ultrasonificação. Figura adaptada da ref.[76]

medida que o nanotubo vai sendo esfoliado, as moléculas do surfactante vão sendo adsorvidas em sua superfície formando micelas que funcionam como uma capa que impede o reagregamento e isola o nanotubo como ilustra a Figura 3.7 [76]. Após a ultrasonificação, a dispersão é centrifugada e as partículas pesadas, assim como os agregados de nanotubos que não se dispersaram, acumulam-se no fundo da dispersão que pode ser recolhida por uma pipeta. O isolamento entre os nanotubos é verificado por fotoluminescência, já que nanotubos agregados não luminescem. Nesta etapa, obtêm-se uma solução contendo nanotubos dos mais diversos tipos, mas isolados entre si.

Após esta etapa é necessário preparar o gradiente de densidade. Este gradiente é preparado nos tubos de ensaio da própria ultracentrífuga. O gradiente é criado a partir de camadas de soluções de surfactante em água com diferentes concentrações de iodixanol que são inseridas no tubo da ultracentrífuga definindo camadas discretas que vão diminuindo de densidade à medida que se aproximam da boca do tubo. O volume e a densidade são específicos de cada camada e do tipo de gradiente que se quer criar. O tubo de ensaio então é lacrado e o gradiente é posto para descansar de 1 a 18 horas a fim de que ocorra difusão entre as camadas até formar um gradiente contínuo que pode ser linear ou não. Em seguida, uma solução de iodixanol mais concentrada é injetada no fundo do tubo formando uma camada mais densa. A dispersão de nanotubos obtida na primeira etapa sofre um ajuste em sua densidade pela mistura de iodixanol e é injetada numa região adequada do

gradiente de densidade. Finalmente o tubo de ensaio é completado com uma solução contendo apenas surfactante. O aspecto final do tubo contendo o gradiente está esquematizado na Figura 3.8 (a). Logo após a formação do gradiente, o tubo é ultracentrifugado a uma temperatura de 22 °C por 18 horas a uma aceleração maior que 200.000 g como mostrado na Figura 3.8 (b). O resultado é uma separação espacial dos nanotubos por densidade como ilustra a Figura 3.8 (c). A relação densidade/estrutura dos nanotubos pode ser controlada pela variação do surfactante e do tipo de gradiente permitindo a separação dos nanotubos pelo diâmetro, gap eletrônico e/ou metálico/semicondutor. O grau de separação é limitado pela difusão do conjunto nanotubos/surfactante durante a ultracentrifugação e a separação ou pureza das frações pode ser melhorada por repetições do ciclo de ultracentrifugação alcançando uma pureza de quase 100%. A Figura 3.8 (d) mostra uma porção quiralmente enriquecida com nanotubos (6,5) obtida a partir de alguns ciclos.



**Figura 3.8** – (a) Gradiente de densidade pronto para ser ultracentrifugado; (b) ultracentrifugação por 18 horas a mais de 2.000.000 m/s<sup>2</sup>; (c) após a centrifugação obtêm-se faixas ou camadas de densidade bem definidas que podem ser fracionadas para compor quantidades quiralmente enriquecidas como em (d). Estas figuras foram adaptadas das refs [74,75].

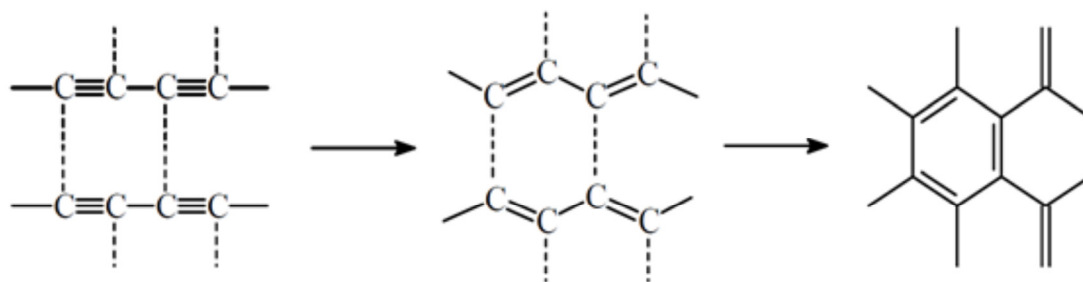
## 3.6 - As poliinas

---

Nos últimos anos, uma atenção especial tem sido dada ao estudo das cadeias lineares de carbono. Também chamadas de carbinas, elas se tornaram um assunto importante para a nanociência, com potencial para aplicações em nanotecnologia, como exemplo, fios moleculares e emissores de elétrons em escala atômica [77, 78]. Por este motivo, as propriedades ópticas, vibracionais e eletrônicas destas estruturas têm sido cada vez mais investigadas [77-101].

Existem dois tipos de cadeias carbônicas lineares: os cumulenos que são cadeias formadas por ligações duplas entre os átomos de carbono (...=C=C=..) e as poliinas que são cadeias com alternâncias entre ligações triplas e simples entre os átomos de carbono (...—C≡C—...) [85]. Cálculos teóricos têm mostrado que a configuração poliínica é energeticamente mais favorável já que os dois orbitais  $\pi$ , neste caso, são semipreenchidos fazendo com que a distorção de Peierls reduza a energia de Fermi [78, 85, 88]. Muitos trabalhos teóricos têm elegido estas cadeias como protótipos para redes unidimensionais infinitas em que os elétrons  $\pi$  são considerados como um gás de elétrons unidimensional em um potencial periódico [78, 82, 88].

Moléculas de poliinas correspondem a cadeias carbônicas poliínicas terminadas nas duas extremidades por outros átomos ou grupos moleculares. Elas têm sido obtidas por diferentes métodos e, em 2002, Tsuji e colaboradores [95, 96] mostraram que poliinas do tipo  $C_{2n}H_2$ , podem ser sintetizadas por ablação a laser de partículas de grafite ou de fullerenos suspensos em solventes orgânicos. Independentemente, em 2003, Cataldo [102, 103] fez algo semelhante empregando um arco elétrico entre dois eletrodos de grafite submersos em solventes orgânicos. Em ambos os casos, as poliinas produzidas podem ser separadas quanto ao número de átomos de carbono, por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) e identificadas por espectroscopia de absorção no UV e espectroscopia Raman. No entanto, a instabilidade das cadeias poliínicas dificulta seu estudo experimental podendo inclusive promover reações entre elas, levando-as a estruturas carbônicas do tipo  $sp^2$ , como ilustrado na Figura 3.9.



**Figura 3.9** – Instabilidade das cadeias poliínicas e evolução das estruturas  $sp$  para  $sp^2$ . As linhas pontilhadas representam interações. Figura extraída da ref. [79].

Observações experimentais por microscopia eletrônica de alta resolução HRTEM (*High-resolution transmission electron microscopy*) e espectroscopia Raman tem mostrado que estas cadeias lineares de carbono se estabilizam no interior de nanotubos de carbono. Este efeito tem facilitado e permitido um estudo mais aprofundado destas estruturas [80, 90, 91, 104].

### 3.7 - Propriedades de simetria, vibracionais e eletrônicas das poliinas do tipo $C_{2n}H_2$

A teoria de grupos é capaz de prever quantos modos vibracionais são ativos em Raman e/ou infravermelho, além de dizer se uma determinada transição eletrônica é permitida ou não. Em termos de simetria, as moléculas  $C_{2n}H_2$  são isomórficas ao grupo de ponto  $D_{\infty h}$ , que possui infinitos elementos e infinitas representações irredutíveis. Na Figura 3.10 são mostradas as operações de simetria e a tabela de caracteres. Nesta tabela,  $E$  é a operação de identidade,  $C_\phi$  representa rotações arbitrárias em torno do eixo da molécula (eixo  $Z$ ) e  $C'_2$  são rotações de  $180^\circ$  em torno de um eixo perpendicular a  $Z$  passando pelo meio da molécula. No grupo  $D_{\infty h}$ , cada operação ( $E$ ,  $C_\phi$  e  $C'_2$ ) é combinada com a inversão, assim, o espelho  $\sigma_v$  que é um espelho plano contendo o eixo da molécula pode ser escrito como  $\sigma_v = iC'_2$  e o espelho  $\sigma_h = iC_\phi$ . Os subscritos  $g$  e  $u$  referem-se à paridade das representações irredutíveis diante da operação de inversão, enquanto os sobrescritos  $+$  e  $-$  referem-se à paridade com relação à reflexão no espelho plano. Os caracteres

das representações irreduzíveis do grupo  $D_{\infty h}$  associados aos elementos de simetria estão mostrados na Figura 3.10 (b). A notação  $A, E, \dots$  é comumente empregada em espectroscopia vibracional enquanto a notação  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  é mais comum para estados eletrônicos. Ambas as notações são equivalentes.

As autofunções dos modos normais de vibração também formam uma base para as representações irreduzíveis do grupo de uma molécula. As representações para as vibrações moleculares  $\Gamma_{vib}$  são encontradas de acordo com a relação:

$$\Gamma_{vib} = (\Gamma^{as} \otimes \Gamma_{vetor}) - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot} \quad (\text{eq. 3.15})$$

onde  $\Gamma^{as}$  é a representação de sitio atômico ou molecular. Os traços desta matriz recebem apenas a contribuição dos átomos que permanecem invariantes sobre determinada operação de simetria;  $\Gamma_{vetor}$  é a representação que se transforma como as componentes de um vetor (x,y,z);  $\Gamma_{trans}$  é a

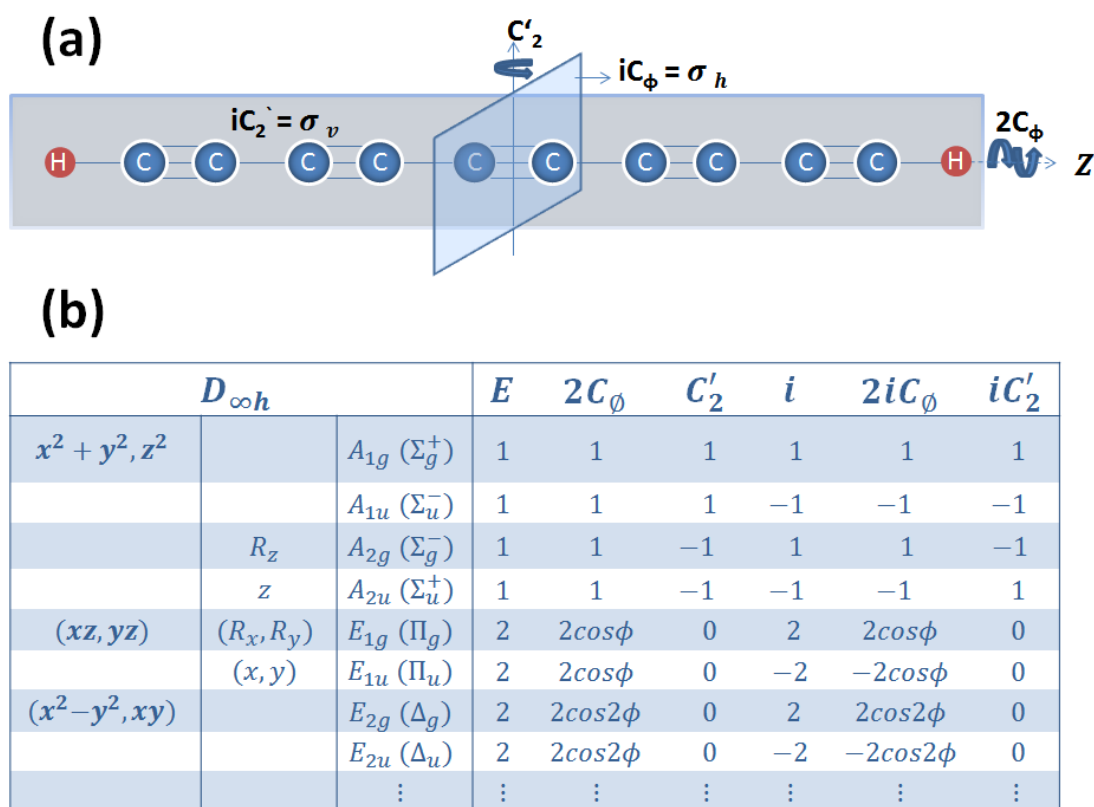


Figura 3.10 – (a) Operações de simetria para a molécula  $C_{2n}H_2$ . (b) Tabela de caracteres do grupo  $D_{\infty h}$ .

representação para a translação e  $\Gamma_{rot}$ , a representação para rotações simples.

Para uma cadeia linear do tipo  $C_{2n}H_2$ , teremos a seguinte representação de sitio atômico:

	$E$	$2C_\emptyset$	$C'_2$	$i$	$2iC_\emptyset$	$iC'_2$
$\Gamma^{as} =$	$2n + 2$	$2n + 2$	$0$	$0$	$0$	$2n + 2$

que pode ser escrita como uma combinação das representações irreduzíveis  $A_{1g}$  e  $A_{2u}$  do grupo  $D_{\infty h}$ :

$$\Gamma^{as} = \frac{(2n + 2)}{2} (A_{1g} \oplus A_{2u}) \quad (\text{eq. 3.16}).$$

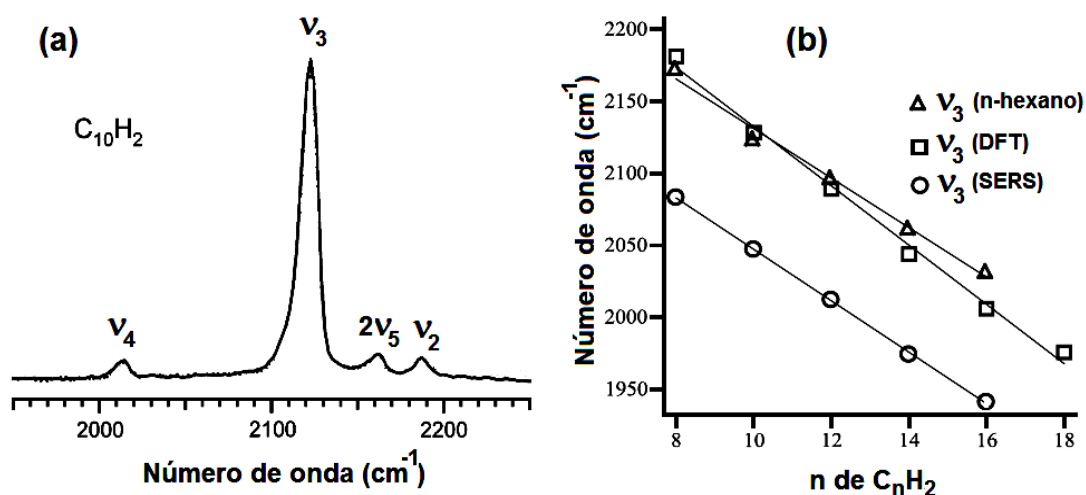
As representações de vetor e de translação são equivalentes e neste grupo  $\Gamma_{vetor} = \Gamma_{trans} = A_{2u} \oplus E_{1u}$ . Contabilizando apenas rotações fora do eixo da molécula teremos  $\Gamma_{rot} = E_{1g}$ . Logo:

$$\begin{aligned} \Gamma_{vib} &= (\Gamma^{as} \otimes \Gamma_{vetor}) - \Gamma_{trans} - \Gamma_{rot} \\ \Gamma_{vib} &= \frac{(2n + 2)}{2} (A_{1g} \oplus A_{2u}) \otimes (A_{2u} \oplus E_{1u}) - (A_{2u} \oplus E_{1u} \oplus E_{1g}) \\ \Gamma_{vib} &= \frac{(2n + 2)}{2} (A_{2u} \oplus E_{1u} \oplus A_{1g} \oplus E_{1g}) - (A_{2u} \oplus E_{1u} \oplus E_{1g}) \\ \Gamma_{vib} &= \frac{(2n + 2)}{2} A_{1g} \oplus \left[ \frac{(2n + 2)}{2} - 1 \right] (A_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u}) \quad (\text{eq. 3.17}). \end{aligned}$$

As representações  $E_{1g}$  e  $E_{1u}$  são bidimensionais e representam modos normais duplamente degenerados. Para a molécula  $C_{10}H_2$ , esquematizada na Figura 3.10 (a),  $n = 5$  e conseqüentemente  $\Gamma_{vib} = 6A_{1g} \oplus 5A_{2u} \oplus 5E_{1g} \oplus 5E_{1u}$  que correspondem aos  $3N-5 = 31$  modos normais de vibração, onde  $N$  é o número de átomos da molécula. Por razões já discutidas no capítulo sobre espalhamento Raman, as representações que se transformam como funções quadráticas ( $xy, xz, zx, x^2, \dots$ ) correspondem aos modos ativos em Raman enquanto as representações que se transformam como vetores ( $x, y, z$ ) correspondem a modos ativos em infravermelho (IV). Da tabela na Figura 3.10

(b), podemos concluir então que há 11 modos ativos em Raman ( $6A_{1g} \oplus 5E_{1g}$ ) e os demais ativos em IV para o caso da molécula  $C_{10}H_2$ .

A frequência destes modos pode ser estimada teoricamente pela teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*), mas elas dependem do meio em que a molécula se encontra. O modo que dá origem ao pico Raman mais intenso é um modo totalmente simétrico,  $A_{1g}$ , em que todas as ligações triplas se expandem em fase enquanto todas as ligações simples se contraem. Este modo é rotulado por  $\nu_3$  como indexado na Figura 3.11 (a) que mostra um espectro com picos referentes a quatro modos Raman ( $\nu_4$ ,  $\nu_3$ ,  $2\nu_5$  e  $\nu_2$ ). Na Figura 3.11 (b) é mostrada a dependência da frequência do modo  $\nu_3$  com o tamanho da cadeia e com o ambiente [94]. Num dos casos, a molécula está solvatada em n-hexano e no outro, depositada em um filme de prata (SERS). São mostrados também os valores calculados por DFT otimizado com valores dos comprimentos das ligações nas poliinas. Note que há uma forte influência do ambiente em que se encontra a molécula no valor de  $\nu_3$  e que o valor calculado prevê com uma boa exatidão a frequência do modo para a molécula em n-hexano. Em substratos para SERS, além do amolecimento na frequência, os picos Raman da poliina apresentam-se pelo menos 4 vezes mais largos do que quando em solução de n-hexano [94].



**Figura 3.11** – (a) Espectro Raman de moléculas de  $C_{10}H_2$  em solução de n-hexano destacando o principal modo Raman  $\nu_3 = 2123 \text{ cm}^{-1}$ , Ref. [99]. (b) Dependência da frequência do modo  $\nu_3$  com o tamanho da cadeia em solução de n-hexano, cálculos DFT e em filmes de prata (SERS). Adaptado da Ref. [94].

Quando encapsuladas em nanotubos de carbonos, o modo  $\nu_3$  da molécula  $C_{10}H_2$  tem frequência com valor em torno de  $2064\text{ cm}^{-1}$ . A frequência do modo diminui com o tamanho da cadeia, mas atinge um patamar por volta de  $1800\text{ cm}^{-1}$  quando a molécula se torna muito grande [80, 85, 101].

As propriedades eletrônicas de uma molécula advêm das combinações dos orbitais atômicos formando os orbitais moleculares ligantes e antiligantes. Nesta configuração, a densidade eletrônica é maior entre os átomos e, no caso das poliinas, os orbitais  $s$  se misturam aos orbitais  $p_z$  para formar as ligações  $\sigma$  enquanto os orbitais  $p_x$  e  $p_y$  se combinam nas ligações  $\pi$ . A simetria destes orbitais moleculares pode ser obtida da representação de valência direta que é o produto direto entre a representação de sítio atômico e a representação dos orbitais  $sp_z$ ,  $p_x$  e  $p_y$ . Estes orbitais se transformam como vetores, e assim podemos escrever:

$$\Gamma^{DV} = (\Gamma^{as} \otimes \Gamma_{vetor}) = (n + 1)(A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_{1u} \oplus E_{1g}) \quad (\text{eq. 3.18})$$

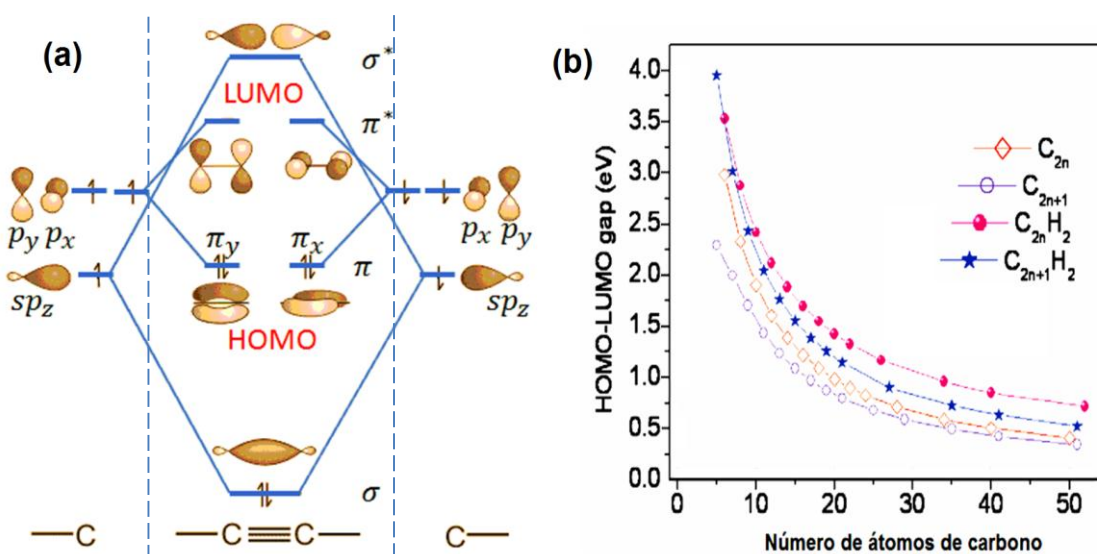
onde  $A_{1g}$  e  $A_{2u}$  representam os orbitais moleculares ligante ( $\sigma$ ) e anti-ligante ( $\sigma^*$ ) da hibridização  $sp_z$  e as representações bidimensionais  $E_{1u}$  e  $E_{1g}$ , os estados duplamente degenerados formados pelos orbitais  $p_x$  e  $p_y$ . A Figura 3.12 (a) esquematiza os orbitais nos átomos de carbono (extremidades da figura) e na molécula (parte central da figura) em ordem crescente de energia. As ligações C-H não foram incluídas por interferirem pouco nas propriedades ópticas da molécula. Note que os orbitais ligantes (sem \*) estão todos preenchidos e os antiligantes (com \*) estão todos vazios, o que faz com que ocorra o máximo de densidade de carga entre os átomos. Os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  definem, respectivamente, o HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) sendo que o *gap* entre eles é função do tamanho da molécula como mostram os cálculos de DFT na Figura 3.12 (b) [82]. Os cálculos também estimam a estagnação do valor da energia do *gap* em  $2,42\text{ meV}$  para as cadeias polínicas infinitas e em zero para as cadeias cumulênicas [78].

As transições eletrônicas são governadas por considerações de simetria e as regras de seleção para transições ópticas são ditadas pelo elemento de

matriz  $\langle \Psi_f | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle$  onde  $|\Psi_i\rangle$  e  $|\Psi_f\rangle$  são os vetores de onda dos estados iniciais e finais respectivamente e  $\vec{\mu}$  é o operador momento de dipolo elétrico. Podemos garantir as condições de não nulidade deste elemento de matriz, ou seja,  $\langle \Psi_f | \vec{\mu} | \Psi_i \rangle \neq 0$  por argumentos de simetria. Disto resulta que o produto direto entre os estados inicial e final deve conter pelo menos uma representação que se transforme como um vetor. Assim para as transições HOMO-LUMO numa molécula tipo  $C_{2n}H_2$ , o produto  $\Gamma^{\Psi_f} \otimes \Gamma^{\Psi_i}$  resulta em:

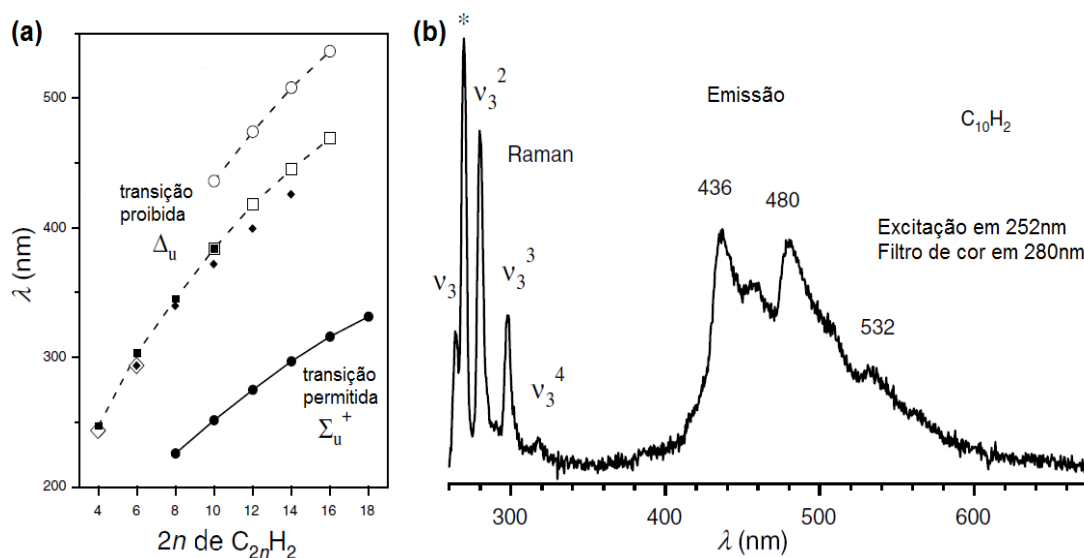
	$E$	$2C_\phi$	$C'_2$	$i$	$iC_\phi$	$iC'_2$	Transições:
$\Pi_g \otimes \Pi_u$	4	$4\cos^2\phi$	0	-4	$4\cos^2\phi$	4	$= \Sigma_u^+ \oplus \Sigma_u^- \oplus \Delta_u$

Desta forma, os orbitais HOMO e LUMO dão origem a três estados excitados,  $\Sigma_u^+$ ,  $\Sigma_u^-$  e  $\Delta_u$ , dos quais apenas o  $\Sigma_u^+$  corresponde a uma transição de dipolo permitida. Esta transição acontece para um momento de dipolo induzido por um campo elétrico externo paralelo ao eixo da molécula. A Figura 3.13 (a) mostra as transições  $\Sigma_u^+$  e  $\Delta_u$  para moléculas de  $C_{2n}H_2$  de diferentes tamanhos. Observe que as energias associadas a estas transições dependem do tamanho da molécula como discutido anteriormente. As transições proibidas por simetria costumam acontecer muito fracamente, induzidas por perturbações especiais associadas às moléculas em si ou ao ambiente em que se encontram. Na



**Figura 3.12** – (a) Orbitais moleculares. (b) *Gap* HOMO-LUMO para alguns tipos de cadeias carbônicas, incluindo poliinas do tipo  $C_{2n}H_2$ , em função do número de átomos de carbono. Valores subestimados por DFT e extraídos da ref. [82].

Figura 3.13 (b), é mostrado o espectro de emissão medido para a molécula  $C_{10}H_2$  ao ser excitada com laser de comprimento de onda de 252 nm. A energia desta excitação coincide com a transição  $\Sigma_u^+$ . No espectro podemos ver as bandas Raman ( $\nu_3$  e seus sobretons) e um espectro de emissão da molécula  $C_{10}H_2$  com bandas em 436, 480 e 532 nm. Estas bandas no espectro de emissão são associadas a transições eletrônicas proibidas por simetria, mas que se tornam permitidas por curtos espaços de tempo em que a molécula está fora de seu estado de equilíbrio devido a vibrações não totalmente simétricas [98]. Estas bandas são conhecidas por bandas vibrônicas e geralmente são muito fracas.



**Figura 3.13** – (a) Algumas transições para uma molécula  $C_{2n}H_2$ . Os pontos, quadrados, losangos e círculos abertos representam valores experimentais discutidos na ref. [98]. A absorção  $\Sigma_u^+$  foi medida em hexano. As transições  $\Delta_u$  correspondem a bandas vibrônicas. (b) Bandas Raman ( $\nu_3$  e seus sobretons) e o espectro de emissão da molécula  $C_{10}H_2$  excitada em 252nm. O pico marcado por \* é o sinal Raman do solvente – Figuras adaptadas da ref. [98].

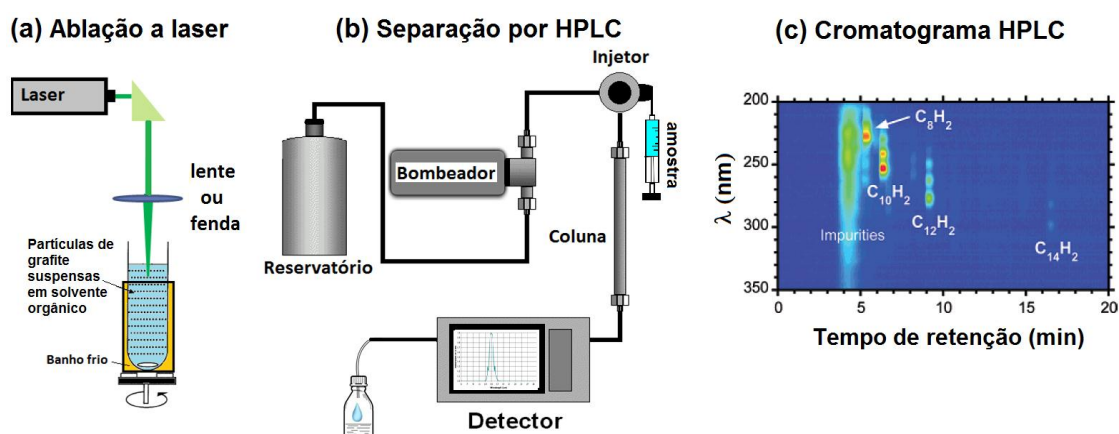
### 3.8 – Síntese de poliinas do tipo $C_{2n}H_2$

Cada tipo de poliina exige um método específico para sua preparação. As moléculas do tipo  $C_{2n}H_2$  podem ser sintetizadas pela mistura de cloreto de cobre e compostos acetilênicos. Este método, chamado de *Hay coupling*, deve

ser feito em baixas temperaturas devido à alta instabilidade das cadeias [79]. Recentemente os métodos de arco elétrico e ablação a laser em solventes orgânicos têm sido as técnicas mais simples para obtenção de cadeias carbônicas do tipo  $C_{2n}H_2$  para  $n$  variando de 2 a 9 [95, 96, 102, 103].

No método de arco elétrico, uma corrente DC de pelo menos 10A passa por dois bastões de grafite separados por um solvente orgânico formando um arco elétrico entre os bastões. A partir daí as cadeias poliínicas se formam e dispersam-se no solvente. A solução é filtrada e então as cadeias são separadas por cromatografia líquida de alta performance (HPLC).

A técnica de ablação a laser substitui o arco elétrico por pulsos de laser de alta potência e os bastões por partículas de grafite em suspensão no solvente orgânico. O aparato experimental desta técnica está ilustrado na Figura 3.14 (a). Partículas de grafite, carvão ou C60 são mantidas em suspensão num determinado solvente orgânico (benzeno, n-hexano, ciclohexano...) e são irradiadas por um laser pulsado que pode ser focado por uma lente ou dimensionado por uma fenda. A solução é mantida em constante agitação e em banho frio durante o processo. Depois de uma hora de irradiação, as partículas residuais e produtos insolúveis são removidos por filtração. A próxima etapa (que também é comum ao método de arco elétrico) é o processo de separação/purificação e análise por meio da cromatografia líquida de alta performance, como esquematizado na Figura 3.14 (b). Este é



**Figura 3.14** – (a) Montagem experimental para a síntese de poliinas por ablação a laser de partículas de grafite suspensas em solvente orgânico. (b) Cromatografia líquida de alta performance ou HPLC – empregado na separação das cadeias de acordo com o tamanho. (c) Espectro de absorção registrado pelo cromatógrafo. Ref. [91].

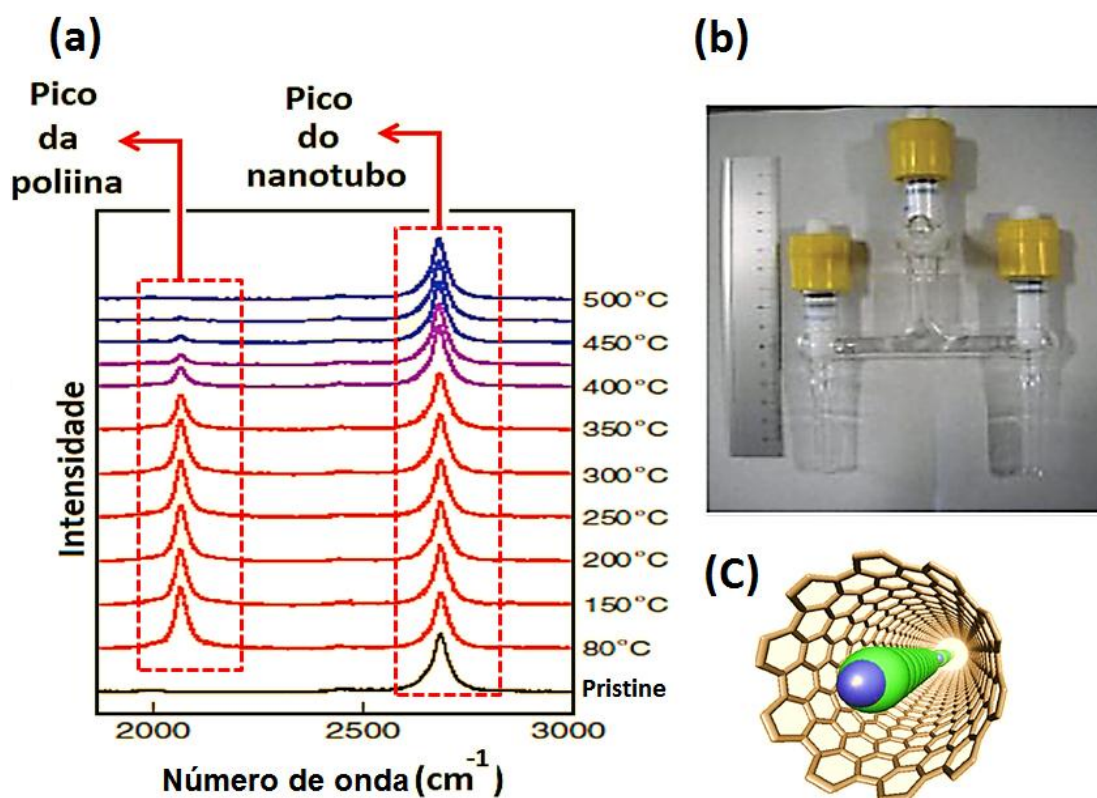
um método bastante utilizado para separação de espécies iônicas e macromoléculas. Na HPLC, um solvente adequado é bombeado em alta pressão a partir de um reservatório através de uma coluna cromatográfica. O solvente constitui o que chamam de fase móvel e sua principal função é dispersar a amostra sem qualquer interação química com ela. A amostra (que no nosso caso é a dispersão orgânica contendo as poliinas) é injetada e se mistura com a fase móvel, sendo assim arrastada através da coluna cromatográfica. A coluna é toda preenchida com micropartículas inertes, mas com certo poder adsorvente, e resistentes às altas pressões. Estas micropartículas constituem a chamada fase estacionária. O tempo que uma determinada espécie química leva para atravessar a coluna depende da relação entre o tempo que ela passa adsorvida na fase estacionária e o tempo que ela passa solvatada na fase móvel. Desta forma, as cadeias de carbono, por exemplo, terão velocidades diferenciadas ao atravessar a coluna, o que faz com que as moléculas menores cheguem ao final da coluna antes das moléculas maiores. A saída da coluna é acoplada a um espectrômetro de absorção ou a outro tipo de detector mais adequado para cada caso e a passagem das diferentes espécies químicas é registrada no que chamamos de cromatograma. A Figura 3.14 (c) mostra um cromatograma registrado durante um processo de separação das cadeias poliínicas. O eixo vertical está relacionado à janela de absorção em um espectrômetro UV e o eixo horizontal ao tempo a partir do qual a amostra é injetada; as cores representam intensidade (azul escuro = zero e vermelho = saturação). Podemos observar que as cadeias carbônicas vão saindo por ordem de tamanho.

### 3.9 – Poliinas encapsuladas em nanotubos de carbono

---

A alta reatividade entre as cadeias poliínicas vem sendo contornada pelo encapsulamento destas moléculas em nanotubos de carbono. O armazenamento de estruturas moleculares em nanotubos de carbono constitui o que é classificado na literatura por *peapods* [90]. Os primeiros trabalhos a mostrarem estabilização de cadeias carbônicas lineares em nanotubos de

carbono foram publicados por Wang et al. (2000) [104] e Zhao et al. (2003) [80]. Eles mostraram uma alta estabilidade térmica e mecânica para longas cadeias de carbono hospedadas no interior de nanotubos de paredes múltiplas. Posteriormente, Nishide et al. [90, 91] encapsularam moléculas do tipo  $C_{2n}H_2$  em nanotubos de carbono de paredes simples ( $C_{2n}H_2@SWNT$ ). A estabilidade térmica destas moléculas é comprovada pelos espectros Raman mostrados na Figura 3.15 (a). Os espectros foram medidos à temperatura ambiente após uma amostra de  $C_{10}H_2@SWNT$  ser aquecida em ar por 30 min às temperaturas indexadas na figura. O primeiro espectro (em preto) corresponde ao nanotubo sem a poliina. Nos demais a cadeia encontra-se encapsulada dentro do nanotubo e manteve-se estável até  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A partir desta temperatura, o pico em  $2066\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à presença da molécula  $C_{10}H_2$  na amostra começa a diminuir de intensidade até desaparecer por completo em  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Considerando a natureza volátil da molécula, este resultado pode ser



**Figura 3.15** – (a) Espectros Raman medidos à temperatura ambiente após uma amostra de  $C_{10}H_2@SWNT$  ser aquecida por 30 min em diferentes temperaturas. (b) Ampola empregada para o processo de encapsulamento das poliinas do tipo  $C_{2n}H_2$  em nanotubos de carbono. (c) ilustração de moléculas de poliinas alinhadas no interior de um nanotubo (10,10). As figuras (a) e (c) foram adaptadas da ref. [90].

interpretado como que grande parte das moléculas encapsuladas começa a escapar do nanotubo apenas a partir de 350 °C.

O processo para encapsulamento das poliinas do tipo  $C_{2n}H_2$  em nanotubos de carbono consiste em degaseificar os nanotubos em vácuo e mistura-los às poliinas solvatadas em solução de n-hexano [90]. Uma ampola de três ramos, mostrada na Figura 3.15 (b), é empregada no processo. Em um ramo da ampola, a solução de n-hexano contendo uma determinada cadeia  $C_{2n}H_2$  é colocada e, no ramo oposto, são colocados os nanotubos. O ramo do meio é conectado a uma bomba de vácuo. O vácuo é então feito mantendo a solução resfriada em nitrogênio líquido e aquecendo os nanotubos com uma chama tipo Bunsen. Logo após, a ampola é selada e a solução misturada aos nanotubos e mantida a 80 °C por 2 dias. Em seguida, a parte sólida é lavada em n-hexano e seca em ar a 80 °C por 24 horas resultando no material híbrido  $C_{2n}H_2@nanotubo$  ilustrado na Figura 3.15 (c).

## CAPÍTULO

# 4

# ESPECTROSCOPIA RAMAN EM NANOTUBOS QUIRALMENTE ENRIQUECIDOS

---

Neste capítulo serão apresentados os perfis de ressonância Raman obtidos em amostras de nanotubos quiralmemente enriquecidas. Foi feito um mapeamento quiral das amostras por meio dos perfis de ressonância das bandas RBM e discutimos o perfil ressonante assimétrico da banda G assim como o comportamento não dispersivo dos picos que compõem a banda G' observado para este tipo de amostra.

## 4.1 – As amostras.

---

Os estudos de nanotubos de carbono de quiralidades específicas têm sido limitados pelo fraco sinal Raman dos nanotubos isolados e pelo fato de que os métodos de síntese não são atualmente capazes de gerar nanotubos de diâmetro e quiralidade bem definidos. Estas dificuldades têm sido contornadas pelo desenvolvimento das técnicas de separação que viabilizam a separação dos nanotubos seja por quiralidade, faixa de diâmetros ou por tipos como metálicos e semicondutores.

Apresentaremos neste capítulo um estudo dos perfis Raman ressonante para amostras de nanotubos de carbono quiralmente enriquecidas, obtidas pelo método de separação por ultracentrifugação em gradiente de densidade (DGU), que foi discutido na seção 3.5. As amostras de nanotubos quiralmente enriquecidas utilizadas neste trabalho foram preparadas pelo grupo do Prof. Michael Strano do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT), EUA. Eles obtiveram os nanotubos brutos pelo processo HiPco (do inglês *High Pressure Carbon Monoxide*). Neste processo, um precursor catalítico gasoso, por exemplo, a pentacarbonila de ferro,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , é misturado a um fluxo de monóxido de carbono numa câmara sobre altas pressão e temperatura. Neste processo, o precursor catalítico se decompõe formando nano-partículas metálicas que servem como um catalisador no processo de síntese dos nanotubos. Na superfície destas nano-partículas catalisadoras, as moléculas de monóxido de carbono reagem formando dióxido de carbono e os átomos de carbono se combinam formando os nanotubos. Este processo produz seletivamente apenas nanotubos de paredes simples. Os nanotubos HiPco podem conter mais de 40 quiralidades distintas resultando em nanotubos com diâmetros na faixa de ~0,65 a 1,2 nm. Recebemos duas amostras que foram enriquecidas pelo método de gradiente de densidade linear, utilizando como surfactante, colato de sódio a 2% peso/volume como descrito na ref. [75]. Todas as medidas foram feitas a partir destas dispersões de nanotubos em água/colato de sódio. Uma das amostras possui uma distribuição larga de quiralidades e, vamos chamá-la de LD do inglês *large distribution* e a outra, mais enriquecida, será chamada de SD do inglês *small distribution*

## 4.2 – Perfis Raman ressonante das bandas RBM e caracterização das amostras.

As amostras foram acondicionadas em cubetas de quartzo de 1 mL e, antes das medidas Raman, uma caracterização prévia das amostras foi feita por meio de espectroscopia de absorção óptica. A Figura 4.1 mostra os espectros de absorção medidos de ambas as amostras com um espectrofotômetro UV-3600 da Shimadzu. Considerando a distribuição de diâmetros dos nanotubos HiPco, os picos entre 800 e 1100 nm correspondem a transições entre as primeiras singularidades de van Hove  $E_{11}^S$  dos nanotubos semicondutores e os picos de menor comprimento de onda a transições entre as segundas singularidades  $E_{22}^S$  ou a transições  $E_{11}^M$  dos nanotubos metálicos. Os picos entre 540 e 420 provavelmente estão relacionados a outros componentes na dispersão (surfactante, iodixanol...). A indexação dos picos foi feita por comparação com a literatura [73, 74, 105] e confirmada posteriormente por mapas de ressonância das bandas RBM. Observe que o espectro da amostra SD apresenta predominância de picos de absorção referentes aos nanotubos (6,5), enquanto o espectro para a amostra LD mostra picos referentes a pelo menos quatro quiralidades distintas, sendo que os picos dos

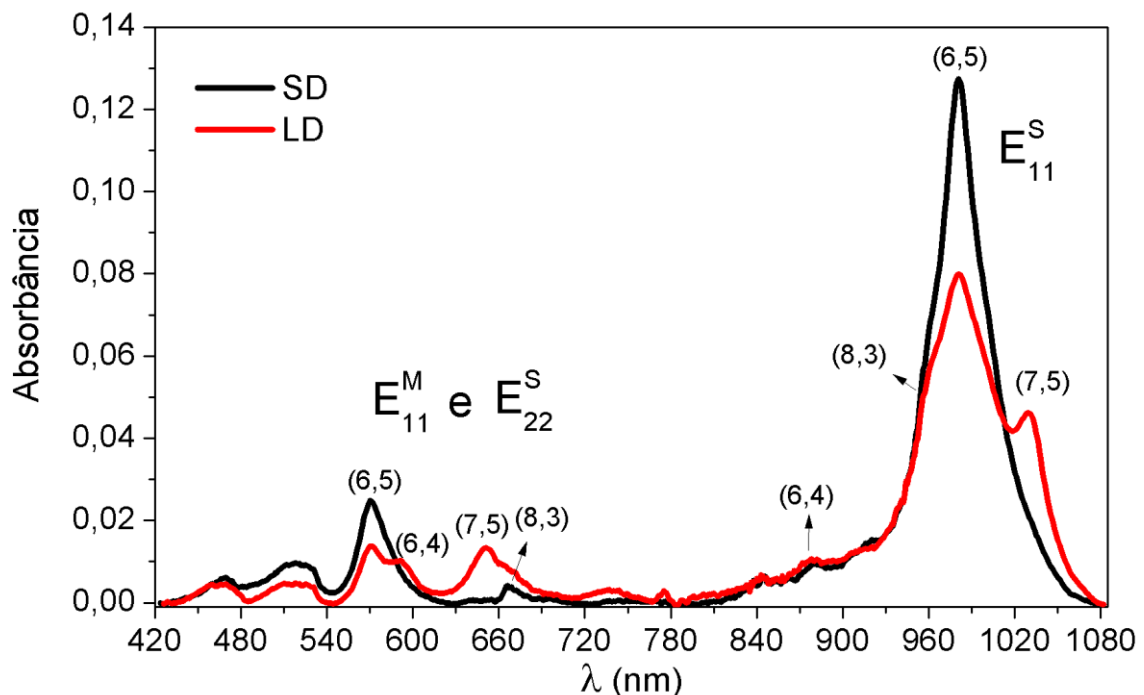


Figura 4.1 – Espectros de absorção óptica para as amostras LD e SD.

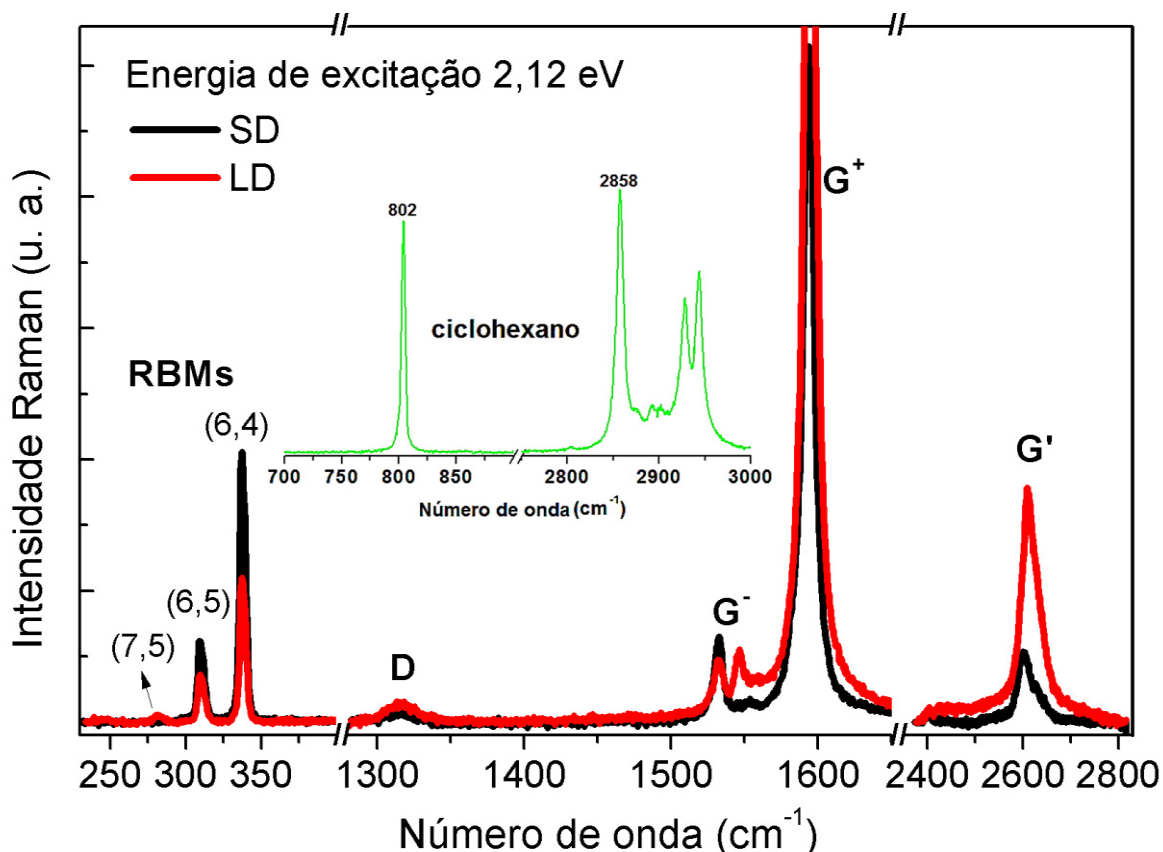
nanotubos (6,5) e (7,5) aparecem muito bem destacados. Cálculos teóricos [106] sugerem que os coeficientes de absorção dos nanotubos, principalmente os referentes às transições  $E_{11}$ , não apresentam uma grande variação com a quiralidade, indicando que a intensidade dos picos de absorção é um bom parâmetro para estimar a proporção entre as diferentes quiralidades presentes numa amostra. O problema neste caso é estimar a contribuição de quiralidades distintas, pois as suas energias de transição nem sempre são bem separadas [107] como podemos ver na Figura 4.1. Os espectros Raman das bandas RBM podem distinguir melhor as diferentes quiralidades já que estas bandas são muito sensíveis ao diâmetro e às energias de transição.

Para as medidas Raman, uma terceira cubeta, contendo ciclohexano, serviu de referência para calibração das frequências e intensidades dos picos. Foram feitas medidas com diversas linhas de laser a fim de obter perfis de ressonância das diversas bandas Raman dos nanotubos presentes nas amostras. Foi utilizado um laser de corante sintonizável continuamente na faixa de 662 a 542 nm, e para as linhas de 530,9, 520,8, 514,5, 501,7, 496,5 e 488,0 nm, usamos um laser de Ar/Kr. Os espectros nas linhas 457,9, 465,8 e 476,5 do laser do Ar/Kr foram descartados por conterem apenas ruído e forte luminescência. No laser de corante usamos os corantes DCM especial, Rodamina R6G e Rodamina R560, cobrindo a faixa de 662 a 542nm com passos de 2 ou 3 nm. A potência do laser focalizada nas amostras variou de 1,3 mW para as linhas mais fracas a 16 mW para a maioria das linhas. Testes preliminares foram feitos para verificar a proporcionalidade entre a intensidade dos picos e a potência incidente. Para a faixa analisada, a posição dos picos permaneceu independente da potência, o sinal mostrou-se diretamente proporcional à potência até 30 mW e o melhor sinal foi obtido com objetiva de 10x e NA = 0,25.

A Figura 4.2 mostra os espectros Raman das amostras excitadas em 585 nm (2,12 eV) onde são apresentadas três regiões espectrais englobando as faixas das bandas RBM, G e G'. A curva preta corresponde à amostra SD e a vermelha à amostra LD. Para esta energia de excitação, a região correspondente à banda RBM mostra dois picos em  $336\text{ cm}^{-1}$  e  $308\text{ cm}^{-1}$  associados aos nanotubos (6,4) e (6,5), respectivamente, e um leve vestígio do

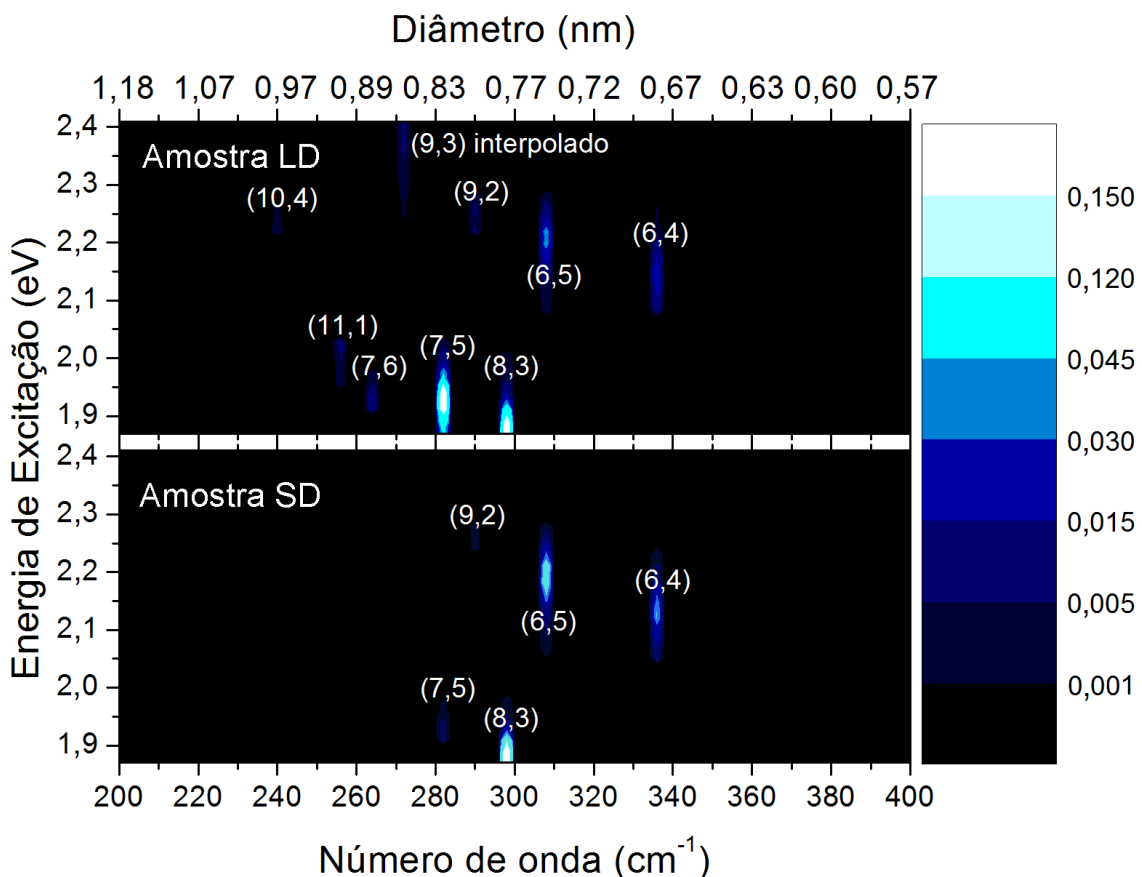
pico referente ao nanotubo (7,5) para a amostra LD centrado em  $283\text{ cm}^{-1}$ . A região espectral seguinte mostra a banda D, que se apresenta sempre muito fraca diante das demais bandas, e a banda G, que se decompõe nas componentes  $G^+$  e  $G^-$ . A frequência do pico  $G^+$  não depende da amostra e nem da energia de excitação enquanto que a frequência da componente  $G^-$  depende da curvatura do nanotubo que a origina. A componente  $G^-$  para a amostra LD, nesta energia de excitação, apresenta dois picos bem destacados que são relacionados a nanotubos de curvaturas distintas presentes na amostra. A terceira região espectral mostra a banda  $G'$  para ambas as amostras. A Fig. 4.2 mostra também um espectro do ciclohexano destacando os dois picos utilizados nos procedimentos de normalização de intensidades e frequências.

Foram realizadas medidas com até 70 linhas diferentes de excitação e isto nos permitiu obter os perfis de ressonância Raman para as três janelas



**Figura 4.2** – Espectros Raman para as amostras LD e SD mostrando as três regiões espectrais mais importantes: RBM, bandas G e  $G'$ . A inserção na figura mostra duas regiões do espectro do ciclohexano. O pico do ciclohexano em  $802\text{ cm}^{-1}$  foi utilizado para normalizar as bandas RBM e G enquanto que o pico em  $2858\text{ cm}^{-1}$  foi utilizado na normalização da banda  $G'$ .

espectrais mostradas na Figura 4.2, além de determinar com precisão as quiralidades presentes na amostra. A Figura 4.3 mostra os mapas de espalhamento Raman ressonante para as bandas RBM dos nanotubos presentes nas amostras. A escala inferior representa a frequência dos modos e está relacionada à escala superior de diâmetros pela equação  $d = 219/(\omega_{rbm} - 15)$ , sendo  $d$  representado em nm e  $\omega_{rbm}$  em  $\text{cm}^{-1}$ , que apresentou excelente concordância com a previsão geométrica  $d = 0,142\sqrt{n^2+m^2 + nm}/\pi$  para todas as quiralidades observadas. O eixo vertical representa as energias de excitação utilizadas no experimento e a escala de cor representa as intensidades do sinal Raman. As intensidades estão normalizadas e são representadas por tons de azul que variam de preto (< 0,001) até o branco (>0,150) como mostrado na legenda lateral à direita dos mapas. O mapa da amostra SD mostra a presença de nanotubos de 5 quiralidades e o da amostra LD, 9 quiralidades. Comparando os mapas



**Figura 4.3** – Mapas do espectro Raman das bandas RBM obtido com diferentes energias de excitação, revelando a existência de nanotubos de diferentes quiralidades presentes nas amostras. As tonalidades indicam intensidades que variam de preto (<0,001) a branco (>0,150) passando por diferentes tons de azul como indicado na barra de cores à direita.

podemos dizer que a amostra SD apresenta uma quantidade maior de nanotubos (6,5) e (6,4) em relação à amostra LD, que por sua vez possui uma maior concentração de nanotubos (7,5). A concentração de algumas quiralidades é tão pequena que a intensidade das respectivas bandas RBM chega a ser da ordem de grandeza do ruído, como é o caso das quiralidades (9,2), (9,3) e (10,4). Nas duas amostras, o nanotubo (8,3) é o que apresenta maior intensidade do perfil de ressonância. Isto mostra que, se nos basearmos pelas intensidades dos máximos de ressonância, podemos cometer o erro de dizer que ambas as amostras apresentam uma predominância desse tipo de nanotubo. É importante frisar que as intensidades dos máximos de ressonância não são parâmetros para comparações quantitativas diretas entre quiralidades distintas, uma vez que a seção de choque da banda RBM é fortemente dependente da quiralidade [108-110]. Uma comparação quantitativa entre quiralidade distintas pode ser feita se normalizarmos as intensidades pelas respectivas seções de choque.

Os perfis de ressonância das bandas RBM foram ajustados pela eq. 2.15. É importante notar que, nas regiões de ressonância, apenas os termos correspondentes aos estados próximos da ressonância são relevantes para a soma na eq. 2.15 [44]. Desta forma, a eq. 2.15 pode ser reescrita como:

$$I(E_\lambda) = \left| \frac{A_i}{(E_\lambda - E_{ii} - i\Gamma)(E_\lambda - E_{f\acute{o}nonon} - E_{ii} - i\Gamma)} \right|^2 \quad (\text{eq. 4.1})$$

onde  $A_i$  representa o produto dos elementos de matriz envolvendo a perturbação e os dois termos do denominador estão associados aos processos de ressonância com fótons incidentes e espalhados, respectivamente. Considerando a faixa de energias de excitação utilizada em nossos experimentos, e que na Fig. 4.3 há apenas um máximo de ressonância para cada pico da banda RBM, o termo  $E_{ii}$  na eq. 4.1 corresponde à transição  $E_{22}$  dos nanotubos semicondutores ou à transição  $E_{11}$  dos nanotubos metálicos. Assumimos nesta equação a aproximação de que o tempo de vida para os processos de ressonância com fótons incidentes e espalhados são os mesmos. A eq. 4.1 é comumente utilizada na literatura no ajuste de perfis de intensidade Raman das bandas RBM [54, 57]. Os ajustes dos perfis destas bandas

utilizando esta equação compõem a tabela 4.1 cujos valores estão em concordância com a literatura [57, 108]. Os valores da posição dos picos RBM possuem precisão de  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ , os valores de energia precisão de  $\pm 0,01 \text{ eV}$  e os valores de  $\Gamma$  precisão de  $\pm 0,005 \text{ eV}$ . Os perfis dos picos RBM para as quiralidades (11,1) e (10,3) não puderam ser ajustados por serem extremamente fracos e não chegarem a compor uma janela de ressonância completa. Os valores de  $E_{ii}$  e  $I(E_{\lambda})_{max}$  presentes na tabela 4.1 para estes nanotubos foram estimados diretamente dos respectivos máximos de intensidade da Figura 4.3. O ajuste do perfil para os nanotubos (8,3), (7,6) e (7,5) foi obtido por extrapolação, uma vez que o aparato experimental utilizado não permite medidas com energias de excitação inferiores a 1,87 eV.

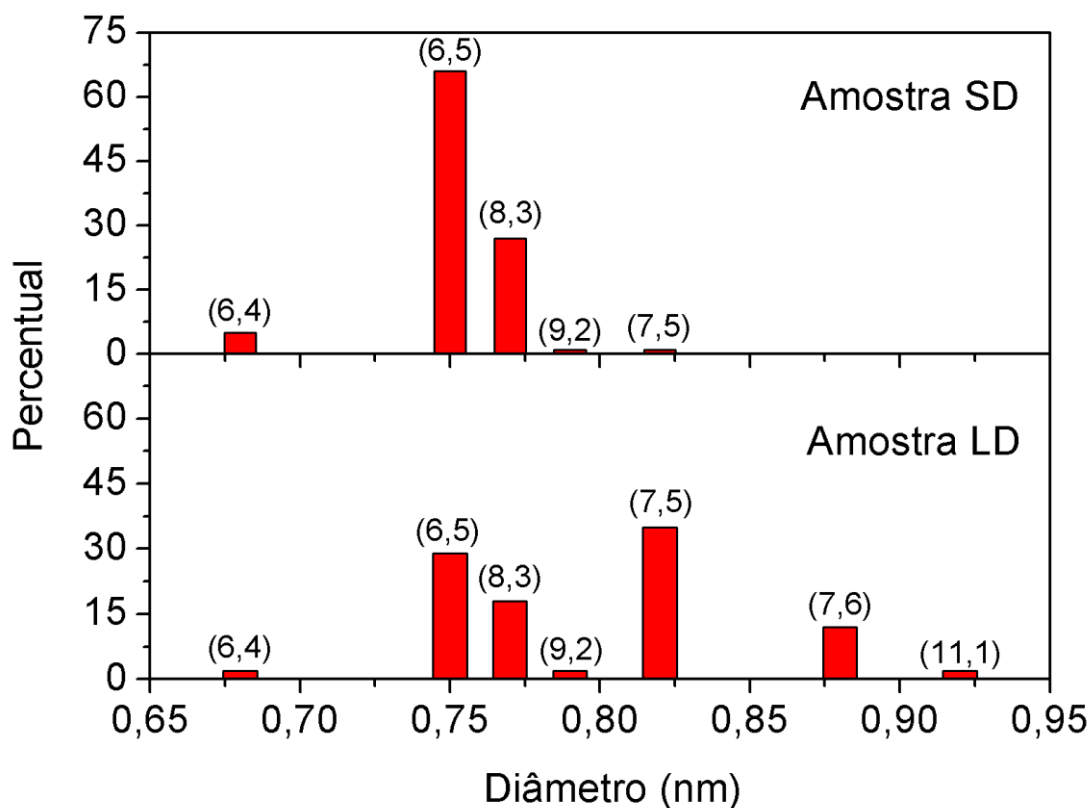
A tabela 4.1 mostra os máximos de intensidade  $I(E_{\lambda})_{max}$  e as respectivas seções de choques  $\sigma_{calc}$  calculadas teoricamente na ref. [108] para os diferentes nanotubos em condições de ressonância com a transição  $E_{22}$  para os nanotubos semicondutores ou com a transição  $E_{11}$  para os nanotubos metálicos. A relação  $I(E_{\lambda})_{max}/\sigma_{calc}$  renormaliza as intensidades e permite estimar a porcentagem de cada quiralidade dentre os nanotubos detectados. Assim, de acordo com este modelo, a amostra SD é composta de

	(n,m)	$\omega_{RBM}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	d(nm)	$E_{ii}$ (eV)	$\Gamma$ (eV)	$I(E_{\lambda})_{max}$	$\sigma_{calc}$	$I(E_{\lambda})_{max}/\sigma_{calc}$	%	Concentração relativa	
Amostra SD	7,5	283	0,82	1,90	0,036	0,0087	0,57	0,015	1	$I(E_{\lambda})_{maxSD}/I(E_{\lambda})_{maxLD}$	0,04
	9,2	290	0,79	2,23	0,047	0,0028	0,34	0,008	1		0,44
	8,3	298	0,77	1,85	0,033	0,3372	1,32	0,255	27		1,29
	6,5	308	0,75	2,17	0,046	0,0885	0,14	0,632	66		1,95
	6,4	336	0,68	2,11	0,053	0,0468	0,94	0,050	5		1,76
Amostra LD	10,4	240	0,98	2,22	-	0,0037	1,54	0,002	0	$I(E_{\lambda})_{maxLD}/I(E_{\lambda})_{maxSD}$	-
	11,1	256	0,92	2,00	-	0,0106	0,50	0,021	2		-
	7,6	264	0,88	1,90	0,045	0,0106	0,08	0,133	12		-
	9,3	272	0,85	2,35	0,093	0,0076	2,19	0,003	0		-
	7,5	283	0,82	1,90	0,036	0,2276	0,57	0,399	35		26,22
	9,2	290	0,79	2,23	0,047	0,0062	0,34	0,018	2		2,26
	8,3	298	0,77	1,85	0,033	0,2623	1,32	0,199	18		0,78
	6,5	308	0,75	2,17	0,046	0,0453	0,14	0,324	29		0,51
	6,4	336	0,68	2,11	0,053	0,0266	0,94	0,028	2		0,57

**Tabela 4.1** – Valores das frequências dos picos RBM, energias de transição para nanotubos de diferentes quiralidades encontradas nas amostras e parâmetros para os ajustes com a eq. 4.1

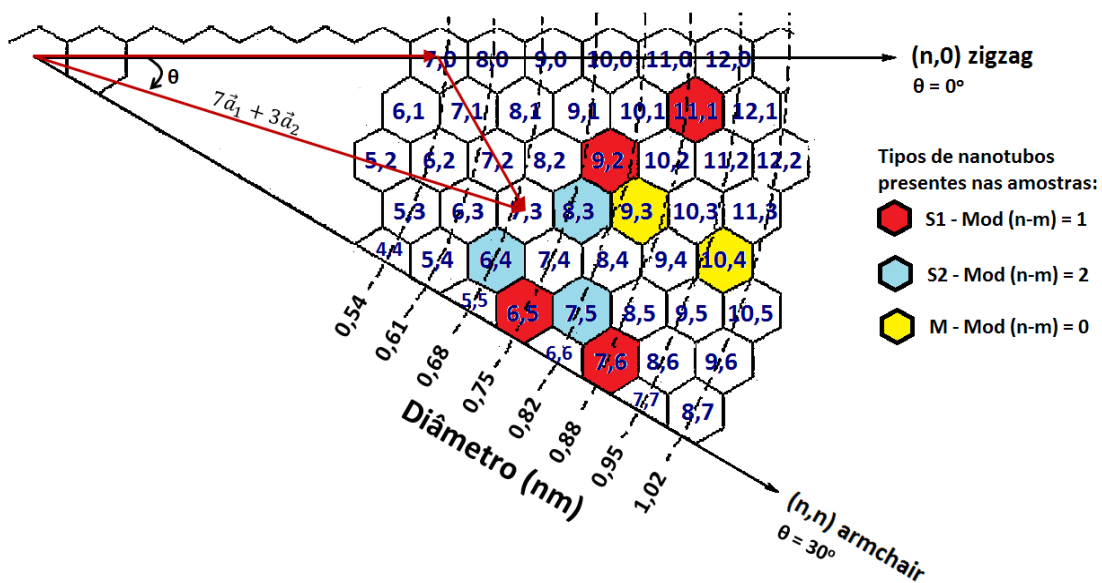
aproximadamente de 66% e 27% de nanotubos (6,5) e (8,3), respectivamente, enquanto a amostra LD, apresenta 35%, 29% e 18% de nanotubos (7,5), (6,5) e (8,3), respectivamente. Na tabela 4.1 há também uma estimativa da concentração relativa das quiralidades calculada diretamente pela razão entre os respectivos máximos de ressonância de cada amostra. Assim, a amostra SD possui praticamente o dobro da concentração de nanotubos (6,5) que a amostra LD que por sua vez apresenta uma concentração de nanotubos (7,5) 26 vezes maior que a amostra SD.

A Figura 4.4 mostra o percentual das diferentes quiralidades presentes em cada amostra, obtido a partir dos nossos resultados e dos cálculos teóricos das seções de choque. Vemos que o método de separação DGU é bastante seletivo, reduzindo uma amostra típica de nanotubo HiPco que contém mais de 40 quiralidades distintas [57] a apenas algumas poucas quiralidades. A Figura 4.5 mostra a distribuição quiral de nossas amostras. Considerando os percentuais apresentados na Fig. 4.4 podemos concluir desta figura que a amostra SD possui uma distribuição de diâmetro bem estreita, centrada em



**Figura 4.4** – Percentagem das diferentes quiralidades presentes em cada amostra de acordo com os resultados da tabela 4.1.

torno de 0,75 nm, o que garante uma alta concentração de nanotubos (6,5) e pequenas concentrações de algumas outras quiralidades, constituindo-se apenas de nanotubos semicondutores. A amostra LD possui também nanotubos metálicos, mas, por ter sua distribuição centrada em torno de 0,80 nm, a concentração dos metálicos é muito pequena. Na Figura 4.5, podemos observar também uma boa seletividade quiral do método de separação empregado nestas amostras. O método privilegiou algumas quiralidades em detrimento de outras para um mesmo diâmetro.

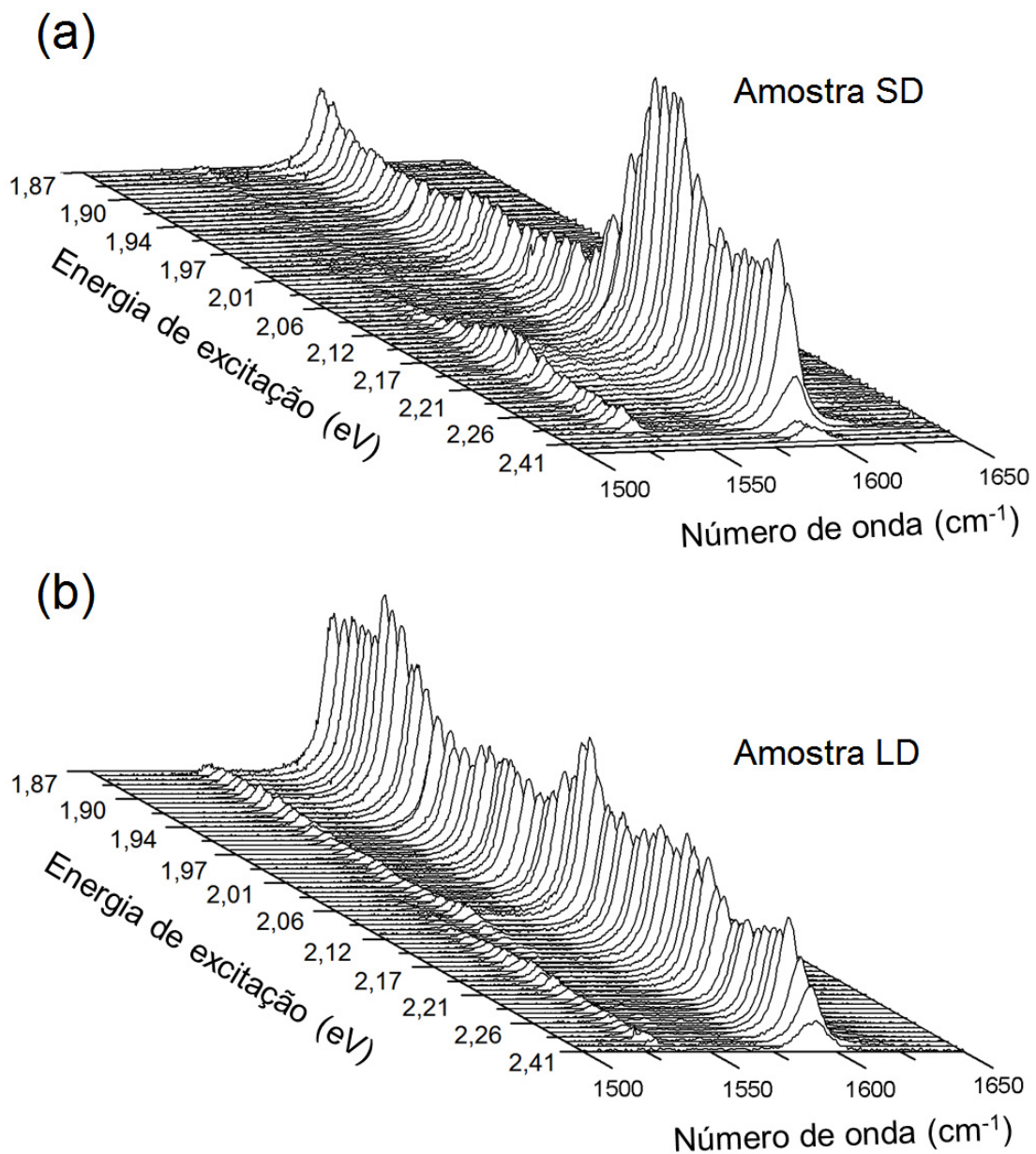


**Figura 4.5** – Diagrama da distribuição de quiralidades por diâmetro destacando as quiralidades presentes nas amostras SD e LD. Os hexágonos em vermelho, azul e amarelo correspondem às quiralidades presentes nas amostras. Azul e vermelho são nanotubos semicondutores e em amarelo nanotubos metálicos.

### 4.3 – Banda G e perfis de ressonância assimétricos

A dificuldade em produzir nanotubos de quiralidades bem definidas impediu, até recentemente, a obtenção de perfis Raman ressonante para as bandas de mais alta energia. Estas bandas recebem contribuições de todos os tubos presentes na amostra, e suas intensidades obtidas com diferentes linhas de laser são consideradas constantes em muitos trabalhos envolvendo

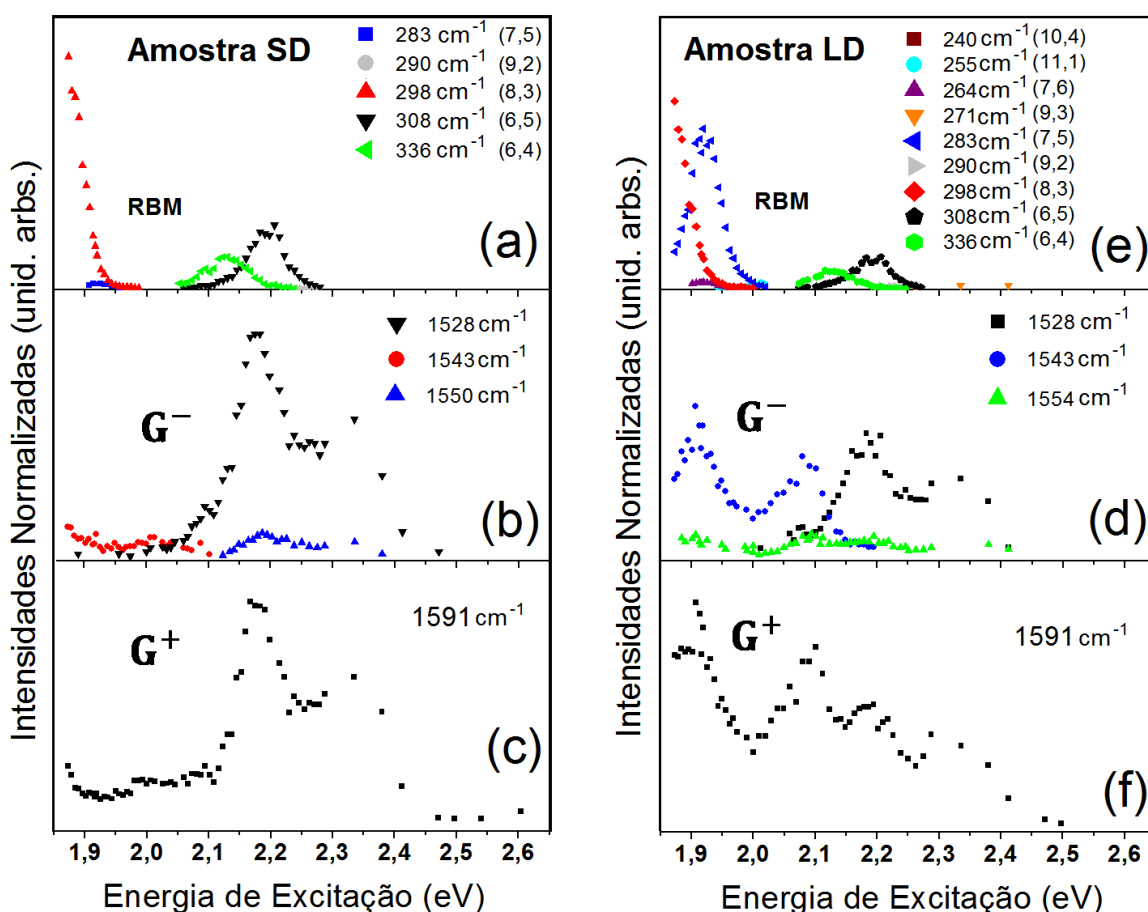
amostras com distribuição larga de quiralidades, por estarem sempre em ressonância com algum nanotubo. Apenas recentemente têm aparecido na literatura [40, 41] estudos de perfis Raman ressonante para a banda G devido ao desenvolvimento das técnicas de separação de nanotubos. O perfil ressonante das bandas RBM é caracterizado praticamente por um único pico, uma vez que a energia dos fônons envolvidos é muito pequena e, desta forma, não é possível resolver os picos relacionados às ressonâncias com fótons incidentes e espalhados. Um cenário diferente é encontrado para os perfis



**Figura 4.6**– Espectros da banda G em diferentes energias de excitação para as amostras SD em (a) e LD em (b)

ressonantes envolvendo fônons de energias mais altas, como é o caso da banda G.

As Figuras 4.6 (a) e 4.6 (b) mostram os espectros da banda G para as amostras SD e LD, respectivamente, obtidos com diferentes energias de excitação. Os picos centrados em torno de  $1590\text{ cm}^{-1}$  correspondem à componente  $G^+$  da banda G e os demais picos às componentes  $G^-$ . Os perfis de intensidade destas componentes são mostrados na Figura 4.7 juntamente com os respectivos perfis ressonantes das bandas RBM. Cada um dos perfis das componentes da banda G apresenta pelo menos dois picos de intensidade bem resolvidos relacionados aos processos de ressonância com fótons incidentes e espalhados. De acordo com o previsto pela eq. 2.15 e esquematizado na Figura 2.6 a separação entre estes dois picos deve ser da mesma magnitude da energia dos fônons envolvidos.



**Figura 4.7**– Perfis de ressonância Raman para as bandas RBM e G das amostras SD (à esquerda) e LD (à direita). A legenda mostra a frequência Raman em  $\text{cm}^{-1}$  associada a cada perfil. Os valores entre parênteses representam as quiralidades. As escalas verticais possuem unidades arbitrárias.

Considerando todas as linhas de laser utilizadas, podemos observar até três picos bem resolvidos para a componente  $G^-$  de ambas as amostras e estes picos podem ser associados a nanotubos de diferentes quiralidades, o que pode ser comprovado a partir da comparação com os perfis de RBM. Assim, o pico em  $1528\text{ cm}^{-1}$  na Fig. 4.7(a) deve ser associado aos tubos (6,5) pelo fato do máximo de intensidade relacionado à ressonância com fótons incidentes coincidir com o máximo de ressonância da banda RBM desta quiralidade. O pico em  $1543\text{ cm}^{-1}$  deve receber a contribuição tanto dos tubos (8,3) quanto dos tubos (7,5) já que na amostra SD ele acompanha o perfil ressonante do tubo (8,3) e na amostra LD o perfil do tubo (7,5). O pico em  $1550\text{ cm}^{-1}$  também acompanha a ressonância dos tubos (6,5) e o pico em  $1554\text{ cm}^{-1}$  parece corresponder à contribuição dos nanotubos (6,5) e (7,5).

A intensidade da componente  $G^+$  traz a contribuição de nanotubos com as diferentes quiralidades e, seu perfil de ressonância se aproxima de uma superposição entre os perfis das componentes  $G^-$ .

Os perfis assimétricos das componentes da banda G têm chamado atenção por violar a aproximação feita na eq. 4.1 que prevê dois picos de igual intensidade no perfil de ressonância como mostrado na Figura 4.8 (a). Nesta figura o perfil de intensidade da componente  $G^-$  em  $1528\text{ cm}^{-1}$  para a amostra SD foi ajustado pela eq. 4.1. A aproximação feita nesta equação considera que os tempos de vida dos estados envolvidos em cada processo (ressonância com fótons incidente ou espalhado) são os mesmos.

Uma tentativa de entender a assimetria apresentada nos perfis de intensidade da banda G foi apresentada na literatura [40, 41] como uma violação da aproximação de Condon. Como discutido na subseção 2.2.1, na aproximação de Condon, o momento de transição de dipolo elétrico independe das variáveis vibracionais. Duque e colaboradores [40, 41] partiram da equação de Kramers-Heisenberg tratando os momentos de transição de dipolo elétrico dependentes das coordenadas vibracionais (violação da aproximação de Condon) para chegar numa equação que se ajustasse aos dados que coletaram. A equação é obtida sob aproximação adiabática, considerando os momentos de transição de dipolo idênticos e expandindo-os em serie de Taylor

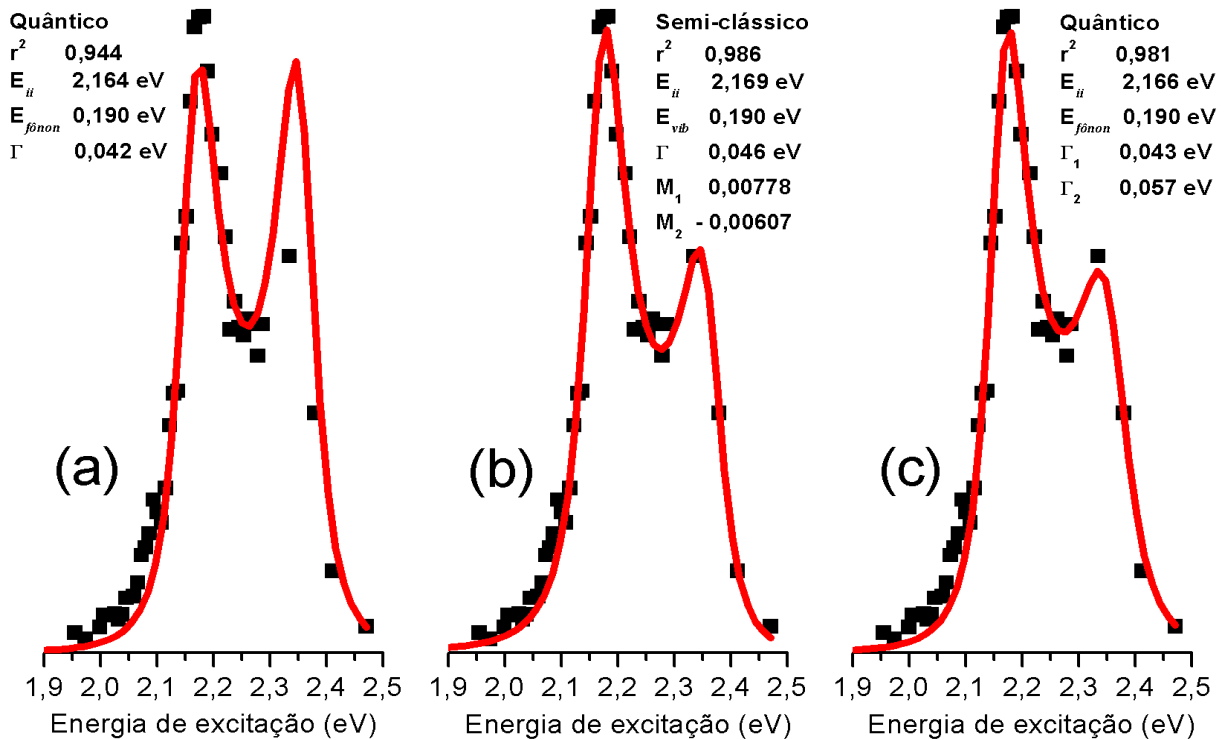
em relação às coordenadas vibracionais. Neste tratamento assumiram  $\Gamma$  independe dos estados e a expansão dos momentos de transição foi truncada no termo de primeira ordem da série. Assim, Duque e colaboradores escreveram a seção de choque para o espalhamento Raman ressonante como:

$$I(E_\lambda) = \left| \frac{M_1}{[E_\lambda - E_{ii} + i\Gamma]} + \frac{M_2}{[E_\lambda - E_{ii} - E_{vib} + i\Gamma]} \right|^2 \quad (\text{eq. 4.2})$$

onde  $M_1$  e  $M_2$  são elementos de matriz relacionados às ressonâncias com fótons incidentes e espalhados, respectivamente, e neste modelo semi-clássico, a assimetria aparece quando  $M_1 \neq M_2$ .

A eq. 4.2 ajusta nossos dados como mostrado na Figura 4.8 (b). O ajuste se dá desde que  $M_1$  tenha sinal oposto a  $M_2$ . Por outro lado, voltando à eq. 2.15 e fazendo as mesmas considerações feitas para a eq. 4.1, mas desprezando a aproximação de que  $\Gamma_a = \Gamma_b$ , chegamos à equação:

$$I(E_\lambda) = \left| \frac{A}{(E_\lambda - E_{ii} - i\Gamma_1)(E_\lambda - E_{f\delta non} - E_{ii} - i\Gamma_2)} \right|^2 \quad (\text{eq. 4.3})$$



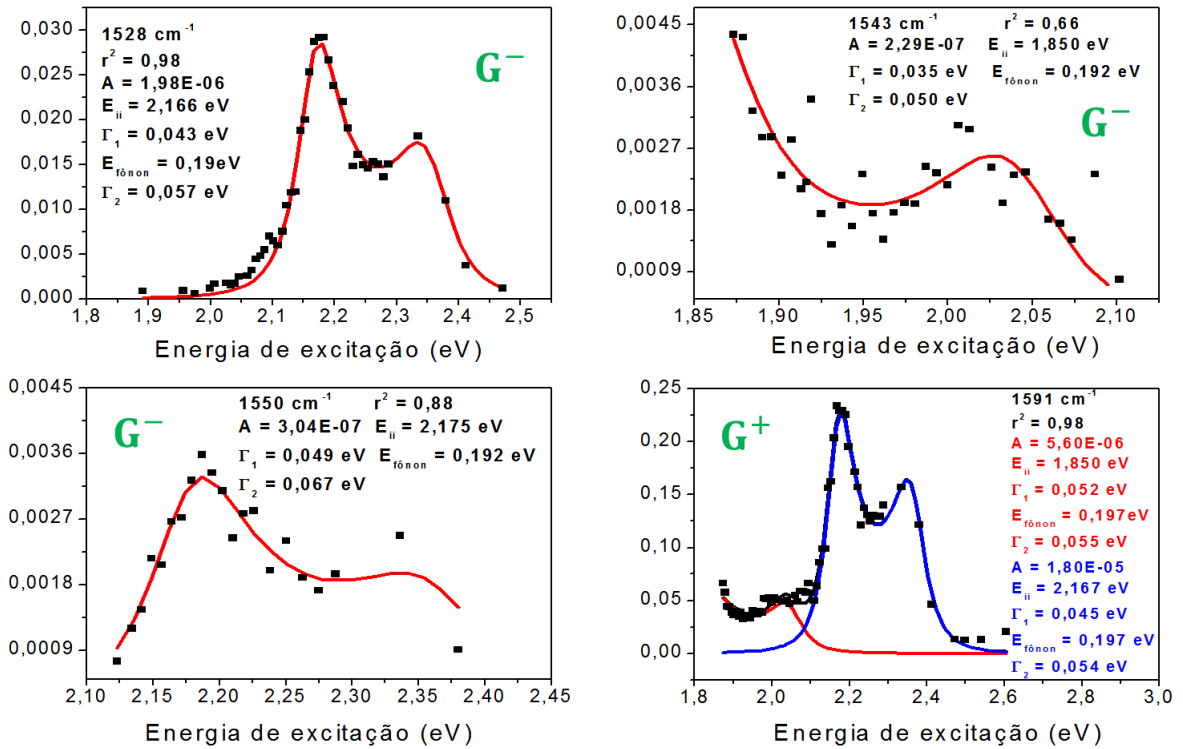
**Figura 4.8**– Ajustes do perfil ressonante para o pico Raman em  $1528 \text{ cm}^{-1}$  (0,190 eV) medido na amostra SD. (a) Ajuste obtido pela eq. 4.1. (b) Ajuste feito pela eq. 4.2. (c) Ajuste obtido pela eq. 4.3. Em todos os ajustes,  $r^2$  é o coeficiente estatístico de determinação e mede a qualidade do ajuste.

que também se ajusta perfeitamente aos nossos dados experimentais, como mostrado na Figura 4.8 (c). Neste caso, não há a necessidade de aproximações necessárias ao modelo semi-clássico e os parâmetros de amortecimento para os processos ressonantes com fótons incidentes e espalhados assumem valores distintos. Este mesmo tratamento também pode ser feito para as bandas RBM, mas, como a separação entre os picos dos perfis de ressonância neste caso é muito pequena, não há diferença significativa em termos de ajuste considerando  $\Gamma$  dependente ou não dos estados intermediários do processo Raman.

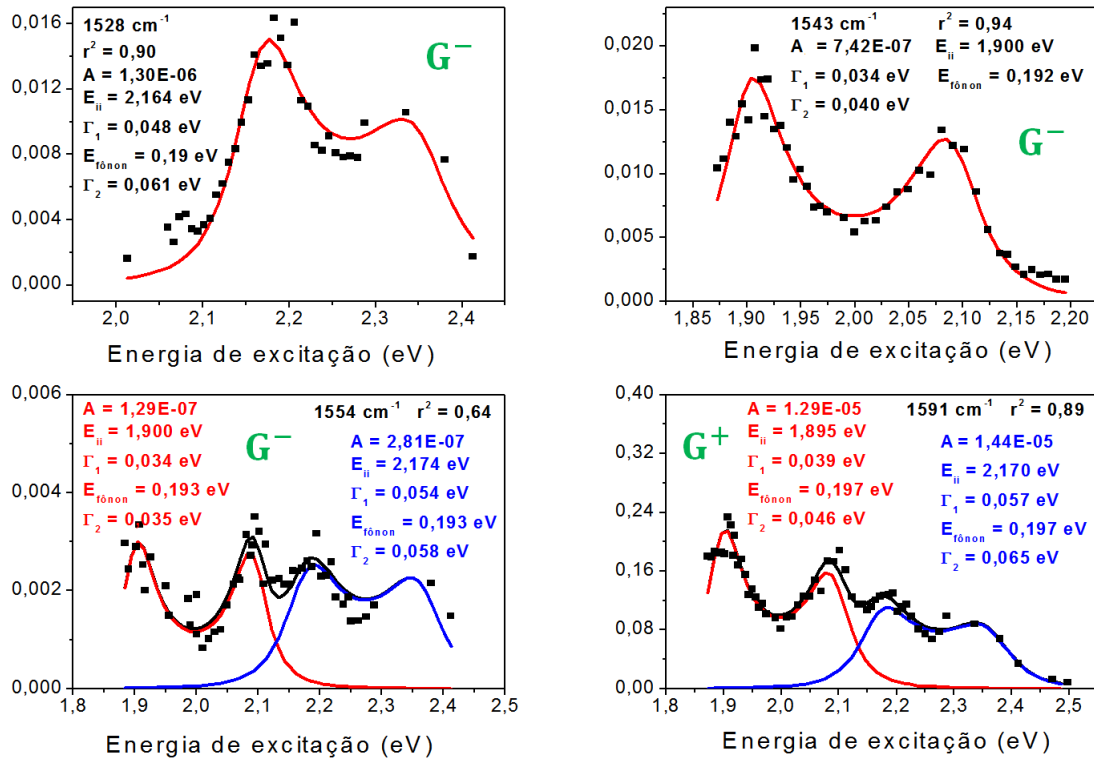
Os ajustes dos perfis de intensidade das componentes da banda G para as amostras SD e LD, apresentados na Fig. 4.7, utilizando a eq. 4.3 são mostrados na Figura 4.9. Note que a baixa intensidade dos máximos relacionados à ressonância com fótons espalhados faz com que  $\Gamma_2$  seja sempre ligeiramente maior que  $\Gamma_1$ . Isto sugere que o tempo de vida dos estados envolvendo os fótons espalhados é sempre menor do que para o processo de ressonância com fótons incidentes. Os valores de  $E_{ii}$  associados aos diferentes picos  $G^-$  estão de acordo com os valores de  $E_{ii}$  mostrados na tabela 4.1 e confirmam as conclusões obtidas das comparações feitas entre os perfis de espalhamento Raman ressonante das componentes da banda G e da banda RBM, mostrados da Fig. 4.7.

Nossos resultados mostram que o modelo quântico é completo no sentido de poder ajustar tanto a perfis de intensidade simétricos quanto assimétricos sem a necessidade das várias aproximações introduzidas ao modelo semi-clássico para ajustar aos resultados experimentais. O modelo quântico revela que os perfis Raman ressonantes para as componentes da banda G dos nanotubos de carbono envolvem processos com tempos de vida distintos e que, no caso das quiralidades analisadas neste trabalho, o tempo de vida dos processos de espalhamento ressonante com fótons espalhados é sempre menor que para os processos ressonantes com fótons incidentes.

## Amostra SD



## Amostra LD



**Figura 4.9**– Ajustes dos perfis de ressonância para as componentes da banda G para as amostras SD e LD. O perfil da componente  $G^+$  tem um comportamento definido pela sobreposição dos perfis das componentes  $G^-$ .

## 4.4 – Dispersão discreta da banda G'

---

A banda G' ou 2D é originada por um processo Raman de segunda ordem presente no espectro de materiais como o grafeno, grafita e nanotubos de carbono. No espectro Raman de amostras contendo diferentes tipos de nanotubos de carbono, o número de picos presentes na banda G' depende da energia de excitação e das quiralidades presentes na amostra.

A banda G' envolve dois fônons do ramo iTO nas proximidades do ponto K da primeira zona de Brillouin do grafeno. Esta banda não pode ser descrita pela eq. 2.15 uma vez que não corresponde a um processo Raman de primeira ordem. A banda G' é descrita por teoria de perturbação dependente do tempo de quarta ordem, o que leva a uma equação do tipo da apresentada no final da subseção 2.2.2:

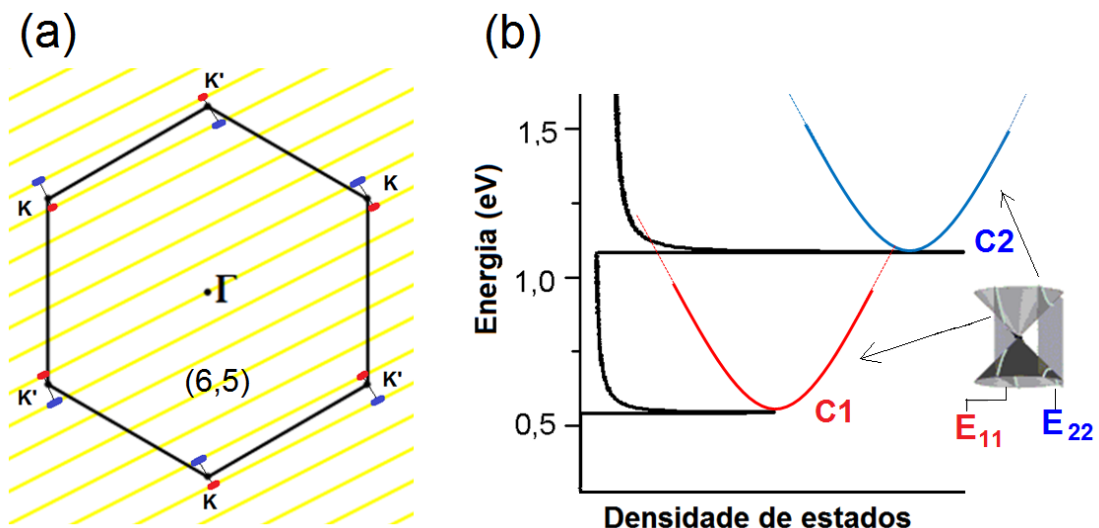
$$\sigma = A \left| \int \frac{M}{(E_i - E_a + i\Gamma_a)(E_i - E_b + i\Gamma_b)(E_i - E_c + i\Gamma_c)} g(E) dE \right|^2 \quad (\text{eq. 4.4})$$

onde A é uma constante,  $M = \langle f|H_1|c\rangle\langle c|H_1|b\rangle\langle b|H_1|a\rangle\langle a|H_1|i\rangle$  e  $g(E)$  é a densidade conjunta de estados (JDOS) e representa a densidade de estados conectados por uma transição óptica para uma dada energia E [111]. Os demais parâmetros têm a mesma conotação definida na seção 2.2. Esta equação pode levar a até três ressonâncias, quando os três termos no denominador tendem a zero ao mesmo tempo.

Para o grafeno, a banda G' é caracterizada por apenas um pico cuja frequência varia linearmente com a energia de excitação refletindo as dispersões eletrônica e do ramo de fônons iTO, que são ambas aproximadamente lineares nas proximidades do ponto K. Quando uma folha de grafeno é enrolada para constituir um nanotubo de parede simples, a dispersão linear se transforma numa dispersão discreta na direção circunferencial do tubo devido à quantização dos vetores de onda, que dão origem às chamadas linhas de corte discutidas na seção 3.1. Estas linhas definem pontos de máximo e de mínimo nas bandas de valência e condução da dispersão eletrônica, originando as singularidades de van Hove. Para os nanotubos, os máximos para a seção

de choque na eq. 4.4 não são regidos apenas pelas ressonâncias, como acontece para o grafeno, mas pela combinação dos mínimos no denominador com os máximos da densidade conjunta de estados,  $g(E)$ , que é associada às singularidades de van Hove. A intensidade dos picos na  $G'$  será tanto maior quanto maior for a proximidade entre as transições envolvidas e as singularidades, pois o valor de  $g(E)$  tende a divergir nas singularidades [111, 112].

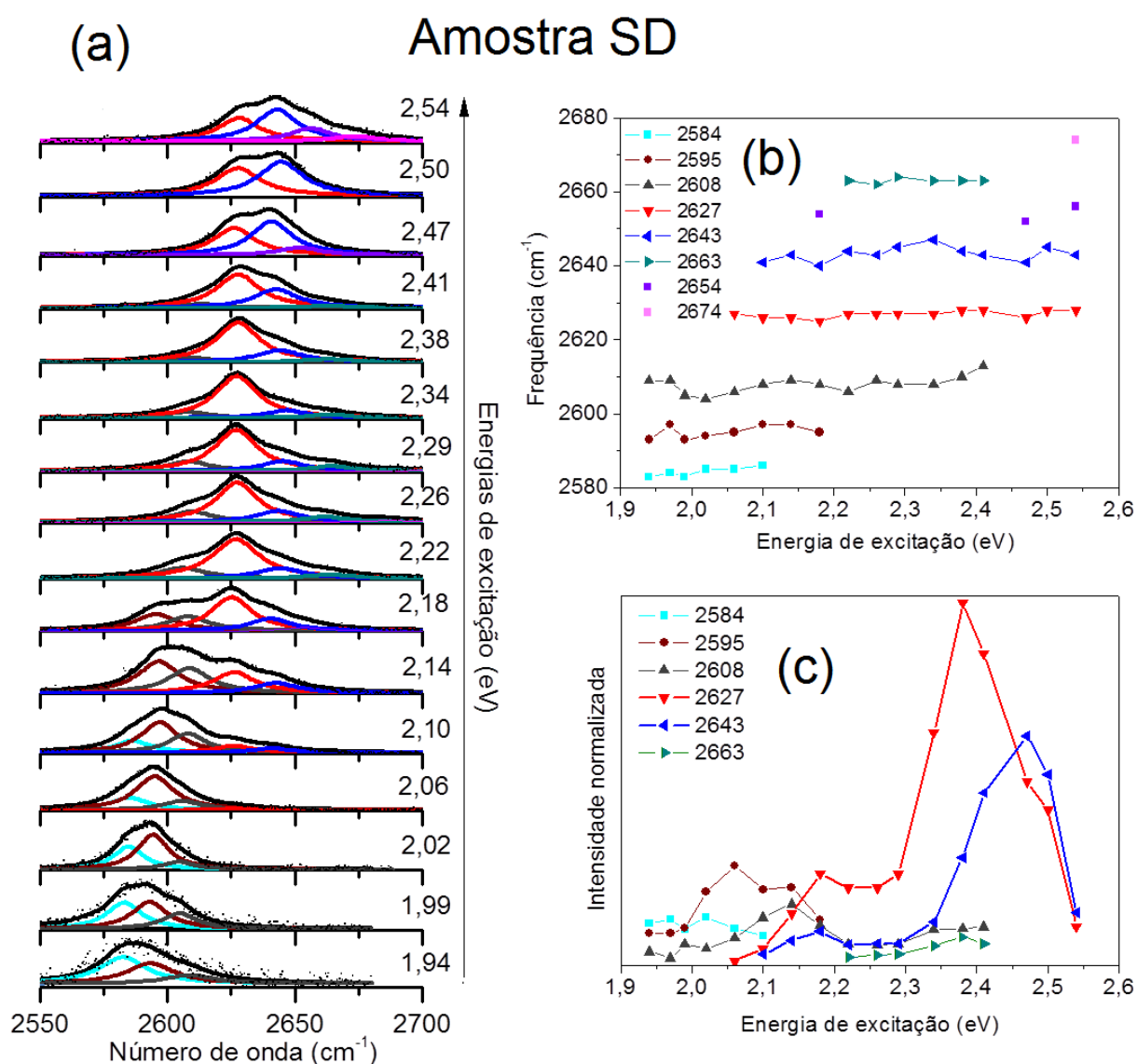
A Figura 4.10 (a) mostra as linhas de corte para nanotubos (6,5) destacando aquelas relacionadas às singularidades associadas às transições  $E_{11}$  e  $E_{22}$ . Estas singularidades são marcadas como pontos vermelho e azul, respectivamente, nas proximidades dos pontos K e K' da zona de Brillouin do grafeno. Elas delimitam os valores dos vetores de onda que terão maior relevância na intensidade da banda  $G'$ . Note na Fig. 4.12 (a) que, para um nanotubo (6,5), uma mesma linha de corte dá origem às singularidades relacionadas às transições  $E_{11}$  no ponto K e às singularidades relacionadas às transições  $E_{22}$  no ponto K'. A Figura 4.12 (b) mostra a densidade de estados, curva em preto na figura, para as linhas de corte da banda de condução associadas às transições  $E_{11}$  e  $E_{22}$ , respectivamente denotadas por C1 e C2 e representadas por curvas em vermelho e em azul na figura. À medida que nos



**Figura 4.10** – (a) Linhas de corte sobre a primeira zona de Brillouin do grafeno para o nanotubo (6,5) e as singularidades de van Hove associadas às transições  $E_{11}$  e  $E_{22}$  representadas por pontos em vermelho e azul, respectivamente. (b) Densidade de estados para as linhas de corte nas proximidades do ponto K para a banda de condução.

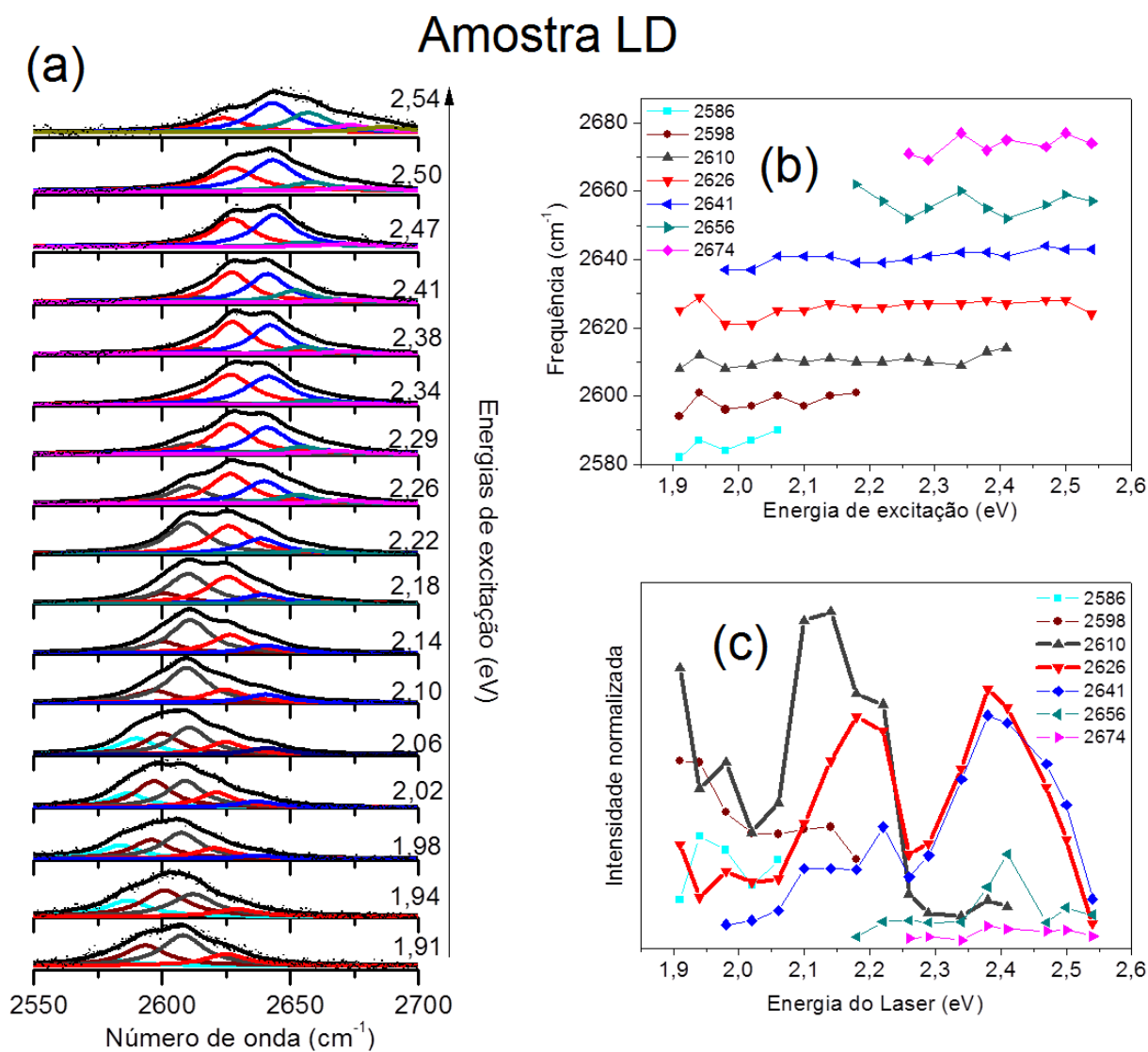
afastamos do ponto de mínimo da banda, a densidade de estados local cai rapidamente. O resultado para a banda de valência é análogo.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram a banda G' medida em diferentes energias de excitação e ajustada por Lorentzianas para as amostras SD e LD, respectivamente. Concomitantemente, estas figuras mostram as frequências e os perfis de intensidade de cada Lorentziana utilizada nos respectivos ajustes. As escalas verticais dos espectros são arbitrárias, de modo a facilitar a comparação entre eles, e os picos de mesma frequência possuem a mesma cor.



**Figura 4.11** – (a) Espectros da banda G' para amostra SD em diferentes energias de excitação e ajustados por Lorentzianas. (b) e (c) Frequências das Lorentzianas e os perfis de suas intensidades obtidos nos ajustes dos espectros em (a), respectivamente.

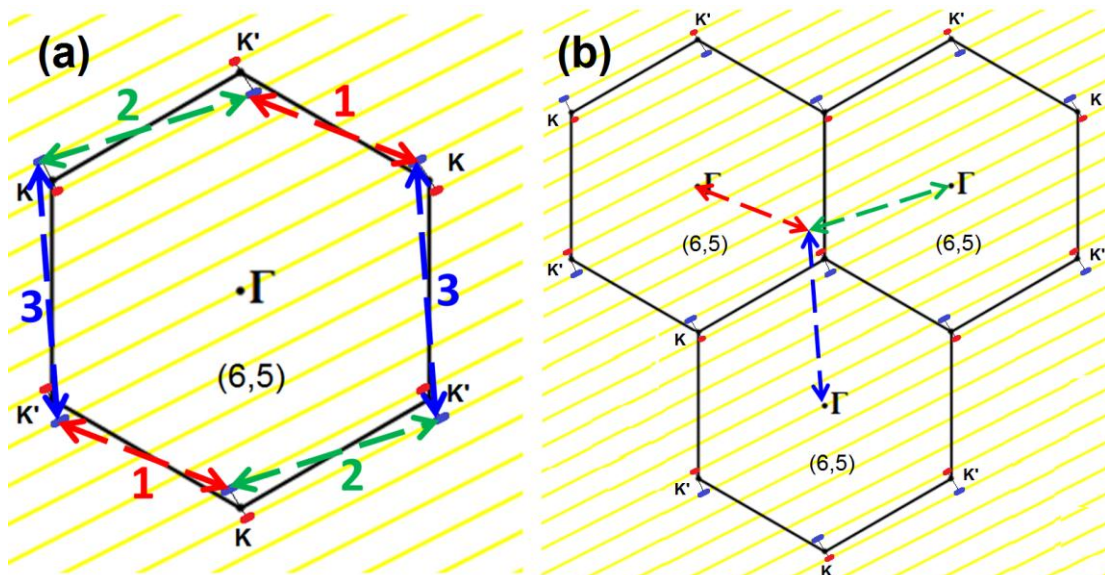
Os espectros da banda G' correspondentes à amostra SD, Fig. 4.11 (a), apresentam três padrões bem definidos. Para as energias de excitação entre 1,94 e 2,10 eV, as bandas são centradas entre 2584 e 2595  $\text{cm}^{-1}$  e para as excitações entre 2,22 e 2,54 eV, as bandas são centradas entre 2608 e 2643  $\text{cm}^{-1}$  enquanto que entre 2,10 e 2,22 eV há uma mistura destes dois padrões de forma que a banda como um todo apresenta uma dispersão. A Fig. 4.12 também mostra três padrões distintos para a amostra LD; sendo o primeiro correspondente à bandas centradas entre 2598 e 2610  $\text{cm}^{-1}$ , o segundo bandas centradas entre 2610 e 2641  $\text{cm}^{-1}$  e uma região de transição entre os dois padrões com energias de excitação de 2,14 a 2,26 eV.



**Figura 4.12** – (a) Espectros da banda G' para amostra LD em diferentes energias de excitação e ajustados por Lorentzianas. (b) e (c) Frequências das Lorentzianas e os perfis de suas intensidades obtidos nos ajustes dos espectros em (a), respectivamente.

Apesar de observarmos uma dispersão da banda  $G'$  como um todo para ambas as amostras, podemos notar tanto nas Figuras 4.11 (a) e (b) quanto nas Figuras 4.12 (a) e (b) que as Lorentzianas praticamente mantêm suas frequências independentes da energia de excitação. Por exemplo, a Lorentziana em  $2627\text{ cm}^{-1}$ , curva vermelha na Fig. 4.11 (a), apresenta variação máxima de  $\pm 2\text{ cm}^{-1}$  em sua frequência e se mostra praticamente constante como podemos ver na Fig. 4.11 (b). Situação análoga é observada para as demais Lorentzianas que compõem a banda  $G'$ .

Esta constância na frequência das componentes da banda  $G'$  ocorre devido ao fato das singularidades de van Hove definirem os vetores de onda dos fônons no processo [113]. A Figura 4.13 (a) destaca os vetores de onda dos fônons associados às transições entre as singularidades de van Hove na proximidade dos pontos  $K$  e  $K'$  para nanotubos (6,5), representando-os por setas tracejadas, envolvendo as singularidades  $E_{22}$  nas diferentes regiões da primeira zona de Brillouin do grafeno. Os rótulos 1, 2 e 3 ordenam os processos de acordo com o módulo dos vetores de onda. A primeira vista poderíamos dizer que estes vetores são associados à componentes de frequências distintas para a banda  $G'$ , de forma que poderíamos dizer que cada quiralidade pode contribuir com até três picos de frequências distintas para a



**Figura 4.13** – (a) e (b) Vetores de onda dos fônons para os nanotubos (6,5) e (8,3), respectivamente, relacionados aos processos de espalhamento entre  $K$  e  $K'$  em diferentes pontos da primeira zona de Brillouin do grafeno para as singularidades associadas às transições  $E_{22}$ .

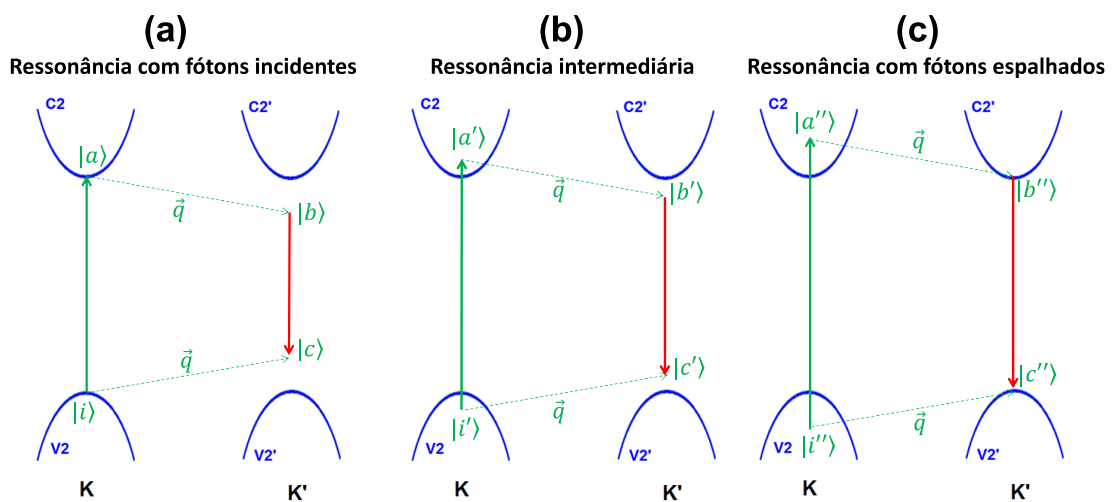
banda. No entanto, quando consideramos a periodicidade da rede e estendemos a zona de Brillouin da Fig. 4.13 (a) a zonas vizinhas, percebemos que estes vetores correspondem a um mesmo ponto do espaço recíproco e conseqüentemente a um mesmo fônon como mostrado na Fig. 4.13 (b). A literatura [112] mostra que a banda G' de nanotubos isolados apresenta em geral um pico associado a uma determinada singularidade  $E_{ii}$ , mas quando a separação em energia entre a  $E_{ii}$  envolvida e suas vizinhas é da ordem de  $\hbar\omega_{G'}$  é possível observar um segundo pico e talvez um terceiro compondo a banda G' do nanotubo isolado [112]. Levando em conta que esta separação para as principais quiralidades predominantes nas amostras é da ordem de 0,70 eV, não se espera mais de um pico por quiralidade. Isto sugere que os diferentes picos mostrados nas Figuras 4.11 e 4.12 estejam relacionados a diferentes quiralidades, mas é razoável dizer que os picos mais intensos são associados às singularidades determinadas pelas quiralidades predominantes nas amostras.

As Figuras 4.11 (c) e 4.12 (c) mostram os perfis de intensidade de cada Lorentziana e a sobreposição destes perfis define o perfil da banda G' como um todo. O fato de a amostra LD ser composta por uma distribuição mais larga de quiralidades dificulta a análise da Fig. 4.12 (c), uma vez que mais de uma quiralidade pode ser responsável por um mesmo pico. No entanto, podemos observar em ambas as figuras que os perfis ressonantes dominantes (curvas vermelha e azul na Fig. 4.11 (c) e curvas em cinza, azul e vermelho na Fig. 4.12 (c)) não correspondem às transições  $E_{ii}$  apresentadas na tabela 4.1 para as quiralidades mais importantes nas amostras (6,5), (8,3), (7,5) e (7,6). Observe que estes máximos também não coincidem com processos ressonantes para fótons espalhados ( $E_{ii} + \hbar\omega_{G'}$ ). Considerando, por exemplo, as curvas em vermelha e em azul na Fig. 4.11 (c) percebemos que seus máximos estão entre 2,18 e 2,51 eV, que são as energias associadas, respectivamente, aos processos ressonantes com fótons incidentes e espalhados para a banda G' dos nanotubos (6,5), predominantes na amostra SD.

A Figura 4.14 esquematiza, qualitativamente, os processos ressonantes para a banda G' envolvendo as singularidades correspondentes às transições

$E_{22}$  de um nanotubo semicondutor. Na figura,  $C2$ ,  $C2'$ ,  $V2$  e  $V2'$  são as bandas de condução e valência associadas às transições  $E_{22}$  nas proximidades dos pontos  $K$  e  $K'$ , respectivamente. Na Figura 4.14 (a) é mostrado o processo ressonante com fótons incidentes, onde um elétron, promovido do topo da banda de valência  $V2$  para o fundo da banda de condução  $C2$  pela absorção de um fóton, é espalhado inelasticamente por um fônon de vetor de onda  $\vec{q}$  para um estado virtual  $|b\rangle$  nas proximidades de  $K'$ . O buraco, deixado na banda de valência devido a promoção do elétron, é também espalhado inelasticamente por um fônon de vetor de onda  $\vec{q}$  para um estado virtual  $|c\rangle$  onde se recombina com o elétron. Neste caso, a recombinação do elétron com o buraco envolve uma densidade conjunta de estados pequena uma vez que tanto o elétron quanto o buraco são espalhados para estados distantes das singularidades de van Hove.

Na Fig. 4.14 (b), a transição do elétron da banda de valência para a de condução envolve uma energia de excitação maior que a necessária para a ressonância com fótons incidentes, mas inferior à necessária para ressonância com fótons espalhados. O elétron é espalhado inelasticamente para um estado nas proximidades do fundo da banda de condução  $C2'$ , de onde se recombina com o buraco que foi inelasticamente espalhado para o estado  $|c'\rangle$ . Nesta configuração, tanto absorção quanto a emissão dos fótons estão em pré-



**Figura 4.14** – (a) Processo de espalhamento ressonante com fótons incidentes. (b) Processo de ressonância intermediária. (c) Processo em que a energia dos fótons espalhados é ressonante com a transição entre as singularidades.

ressonância com a transição  $E_{22}$ .

Na Fig. 4.14 (c) é mostrado o processo em que a energia do fóton espalhado coincide com a transição  $E_{22}$ . O elétron é promovido da banda de valência para um estado  $|a''\rangle$ , de onde é espalhado inelasticamente para um estado  $|b''\rangle$ , no fundo da banda de condução  $C2'$  para então se recombinar com o buraco espalhado para o estado  $|c''\rangle$ , no topo da banda de valência  $V2'$ . A absorção dos fótons incidentes envolve estados virtuais distantes das singularidades de van Hove e conseqüentemente uma densidade conjunta de estados pequena.

Dos três processos esquematizados na Fig. 4.14, o que otimiza a densidade conjunta de estados é o processo descrito na Fig. 4.14 (b), pois todas as transições ópticas envolvidas estão em pré-ressonância com as singularidades de van Hove. Conseqüentemente a seção de choque da banda  $G'$  é dominada por este processo. Isto justifica o fato das energias associadas aos máximos dos perfis de intensidade apresentados nas Fig. 4.11 (c) e Fig. 4.12(c) corresponderem a valores intermediários entre as energias dos processos ressonantes com fótons incidentes e espalhados para as quiralidades predominantes nas amostras.

Diferentes trabalhos têm relatado que a banda  $G'$  para os nanotubos apresentam um comportamento dispersivo parecido ao do grafeno, mas caracterizado por oscilações associadas às trocas entre as  $E_{ii}$  do gráfico de Kataura [113-117]. No entanto, o estudo do comportamento ressonante da banda  $G'$  em amostras quiralmente enriquecidas mostra que, para cada quiralidade, as singularidades de van Hove fixam os vetores de onda para os fônons relevantes nos processos ditando a intensidade e a frequência da banda. Desta forma, a banda  $G'$  associada a cada quiralidade e a cada transição  $E_{ii}$  apresenta-se centrada numa frequência independente da energia de excitação e o perfil de intensidade da banda  $G'$  é ditado por processos de pré-ressonâncias como o descrito na Fig. 4.14 (b).

## CAPÍTULO

# 5

## POLIINAS ENCAPSULADAS POR NANOTUBOS DE CARBONO

---

Neste capítulo são abordados os estudos Raman ressonante de cadeias lineares de carbono ( $C_{10}H_2$  e  $C_{12}H_2$ ) aprisionadas no interior de nanotubos de carbono de paredes simples e duplas. Os estudos revelam uma forte influência dos nanotubos sobre as transições eletrônicas das poliinas, que são ativadas pela quebra de simetria destas moléculas. São apresentados aqui os efeitos dos diâmetros dos nanotubos sobre estas transições e também evidências de transferência de carga entre os dois sistemas.

## 5.1 – As amostras

---

A síntese das amostras apresentadas neste capítulo foi realizada pelo Prof. H. Shinohara e seus alunos D. Nishide e C. Zhao da Universidade de Nagoya no Japão. Nosso intuito foi contribuir para o entendimento do sistema composto poliina/nanotubo via espectroscopia Raman ressonante.

Os nanotubos de paredes simples (SWNT) foram sintetizados pelo método de ablação a laser em que um alvo contendo a mistura Ni/Co/C foi aquecido a 1250 °C sob um fluxo de argônio e irradiado por 3 horas por um laser pulsado Nd:YAG de 532 nm, 10 Hz, 330 mJ/pulso. Ao final, a fuligem obtida, rica em SWNT, foi lavada com tolueno e tratada com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e HCl para remoção das impurezas [91]. Os nanotubos de paredes duplas (DWNT) foram preparados por CVD pela decomposição térmica do CH<sub>4</sub> catalisada por Fe/MgO a 900 °C. Um *annealing* a 450 °C sob fluxo de ar foi efetuado para eliminar o carbono amorfo, e, logo após, foi feito um tratamento ácido para remoção de resíduos [118].

Poliinas de vários tamanhos foram geradas por ablação a laser (532 nm, Nd: YAG) de partículas de grafite dispersas em n-hexano como descrito nas refs. [94, 96]. A separação das poliinas C<sub>10</sub>H<sub>2</sub> e C<sub>12</sub>H<sub>2</sub> foi feita por cromatografia líquida de alta performance (HPLC) utilizando a coluna cromatográfica Wakosil 5C18AR, 300 mm × 10 mm, que é a base de sílica octadecil polimérica. O n-hexano foi empregado como eluente. O processo de separação das poliinas com diferentes número de átomos de carbono permitiu uma pureza maior que 99%. Os nanotubos foram aquecidos a 550 °C em ar seco por 30 min para remover suas extremidades, e em seguida o encapsulamento das poliinas nos nanotubos foi feito como descrito na seção 3.9.

As medidas Raman foram feitas em agregados secos de feixes de nanotubos sobre uma placa de vidro em condições ambientes, utilizando o espectrômetro Dilor XY descrito na seção 2.3. Como fonte de excitação, lasers de Ar-Kr e de corante foram empregados a fim de obter uma faixa de excitação de 1,91 eV a 2,71 eV (650 a 457,9nm). Durante as medidas, a potência dos feixes de laser foi mantida em aproximadamente em 1 mW para evitar efeitos

de aquecimento da amostra. O laser foi focado sobre as amostras com objetiva de 80X e N.A = 0,75 o que resulta numa área média iluminada de aproximadamente  $0,18 \mu\text{m}^2$  e a uma densidade média de potência de  $6 \times 10^5 \text{ w/cm}^2$ . Na primeira parte do trabalho, ou seja, no estudo dos compostos do tipo poliina@SWNT, a componente  $G^+$  da banda G foi empregada como parâmetro de normalização de intensidades, e nas medidas envolvendo a amostra poliina@DWNT, a calibração de intensidades foi feita medindo o espectro do ciclohexano,  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  [119], com as mesmas energias de excitação e a calibração foi baseada na intensidade do pico deste solvente em  $2858 \text{ cm}^{-1}$ .

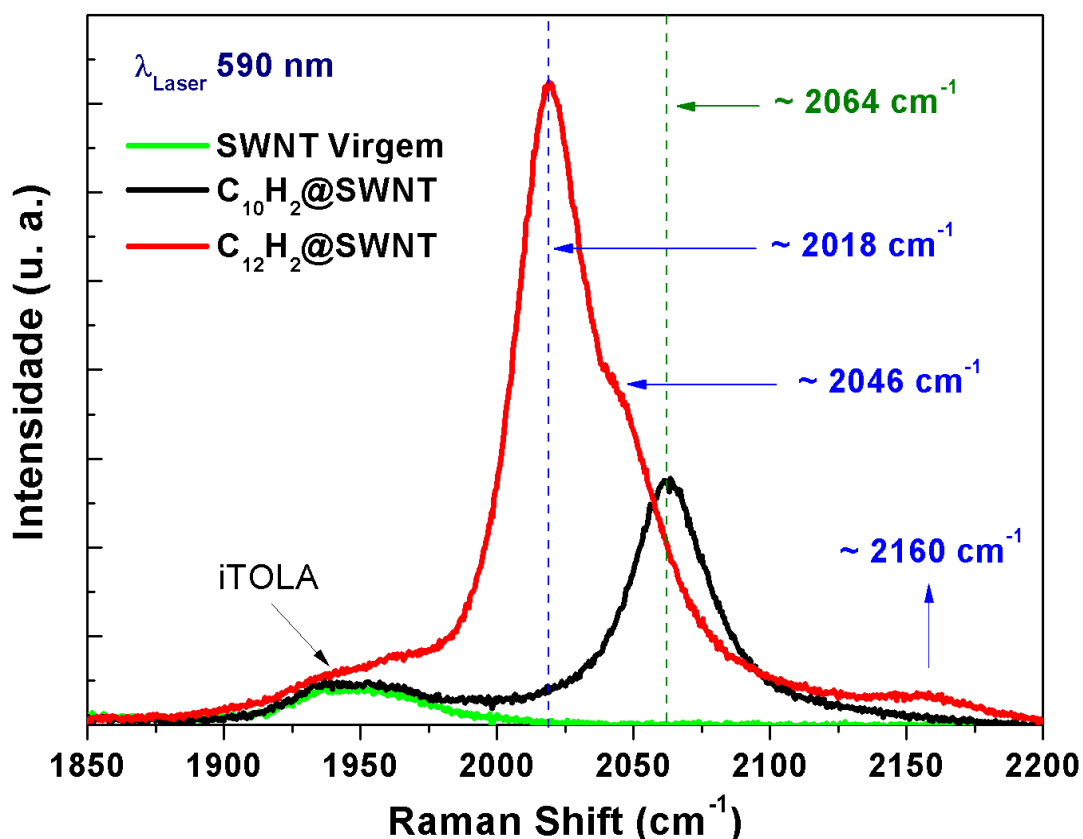
## 5.2 – Poliinas encapsuladas em nanotubos de carbono de paredes simples.

---

O estudo das poliinas tem sido facilitado pela estabilização destas estruturas no interior de nanotubos de carbono. Os nanotubos isolam as cadeias em seu interior protegendo-as e permitindo que resistam inclusive a temperaturas da ordem de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  [90]. Como o *gap* eletrônico destas cadeias carbônicas encontra-se acima de  $4,5 \text{ eV}$  [87, 98], é esperado que as intensidades de seus picos Raman na região do visível sejam proporcionais a  $\omega_s^4$  onde  $\omega_s$  é o valor da frequência absoluta da radiação espalhada. Entretanto, foi observado na ref. [87] que a intensidade Raman das bandas referentes às cadeias  $\text{C}_{10}\text{H}_2$  e  $\text{C}_{12}\text{H}_2$  apresenta um comportamento ressonante em torno de  $2,18 \text{ eV}$  quando estas moléculas são encapsuladas em nanotubos de carbono. Este comportamento ressonante não esperado foi associado a transições proibidas que se tornam permitidas quando as poliinas se afastam do eixo do nanotubo quebrando a simetria de  $D_{\infty h}$  para, por exemplo,  $C_{2v}$  [87, 91].

As bandas Raman das cadeias carbônicas do tipo  $\text{C}_{2n}\text{H}_2$  foram parcialmente discutidas na seção 3.7 do capítulo 3. Os principais picos Raman das poliinas são medidos na região entre  $1800$  e  $2300 \text{ cm}^{-1}$ . As intensidades destes picos bem como suas frequências dependem do tamanho da cadeia e do ambiente em que se encontram [91, 94, 99]. A Figura 5.1 mostra os espectros Raman para três amostras de nanotubos (SWNT), sendo que duas

delas contêm cadeias de  $C_{10}H_2$  e  $C_{12}H_2$ , respectivamente. Nesta figura, a banda em torno de  $1950\text{ cm}^{-1}$  corresponde a uma combinação dos modos iTOLA e LA dos nanotubos (iTOLA) e os demais picos são característicos das moléculas em questão. Devido à interação com o nanotubo, as bandas das políinas se apresentam deslocadas para baixas frequências e alargadas quando comparadas às bandas no espectro das cadeias dispersas em n-hexano [91]. O espectro da cadeia  $C_{10}H_2$  em SWNT apresenta um pico correspondente ao modo  $\nu_3$  da molécula em torno de  $2064\text{ cm}^{-1}$ . Para a cadeia  $C_{12}H_2$ , o espectro é mais rico mostrando um pico em torno de  $2018\text{ cm}^{-1}$  seguido de um ombro nas proximidades de  $2046\text{ cm}^{-1}$  juntamente com um pico em  $2160\text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos modos totalmente simétricos  $\nu_4$ ,  $\nu_3$  e  $\nu_2$ , respectivamente [91, 99].

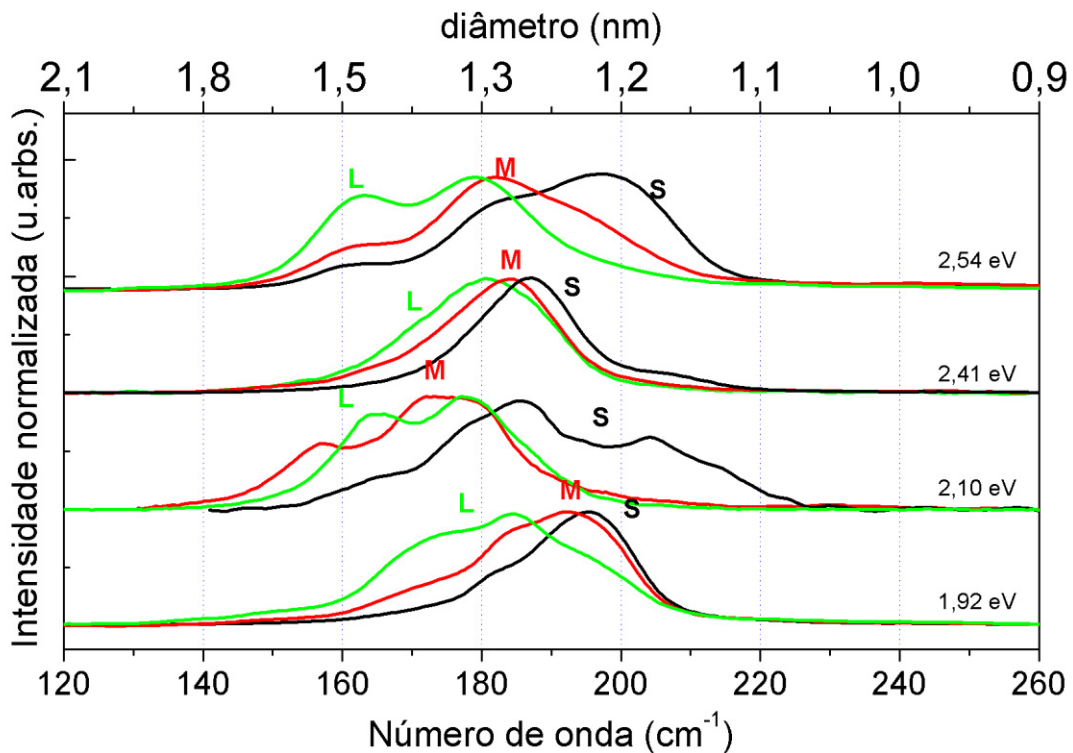


**Figura 5.1** – Espectros Raman entre  $1850$  e  $2200\text{ cm}^{-1}$  para amostras de nanotubos de paredes simples (SWNT) com e sem cadeias de políinas em seu interior.

### 5.3 – Poliinas encapsuladas em nanotubos de carbono de paredes simples com diferentes distribuições de diâmetros.

Para estudar a interação poliina/nanotubo foram feitos estudos de poliinas encapsuladas em nanotubos utilizando amostras de SWNT de diferentes distribuições de diâmetros. Por meio de medidas Raman com lasers de diferentes energias ao redor da transição eletrônica “proibida”, estudamos a influência do diâmetro dos nanotubos hospedeiros sobre esta transição, bem como as alterações que aparecem nos espectros dos nanotubos hospedeiros. Rotulamos as amostras por L, M e S de acordo com os diâmetros médios de  $1,45 \pm 0,15$  nm,  $1,35 \pm 0,15$  nm e  $1,25 \pm 0,15$  nm, respectivamente. Os diâmetros foram estimados pelos espectros de RBM de acordo com a equação  $d_t = 219 / (\omega_{RBM} - 15)$  [57], onde  $d_t$  é o diâmetro do tubo em nm e  $\omega_{RBM}$  é a frequência do pico RBM em  $\text{cm}^{-1}$ .

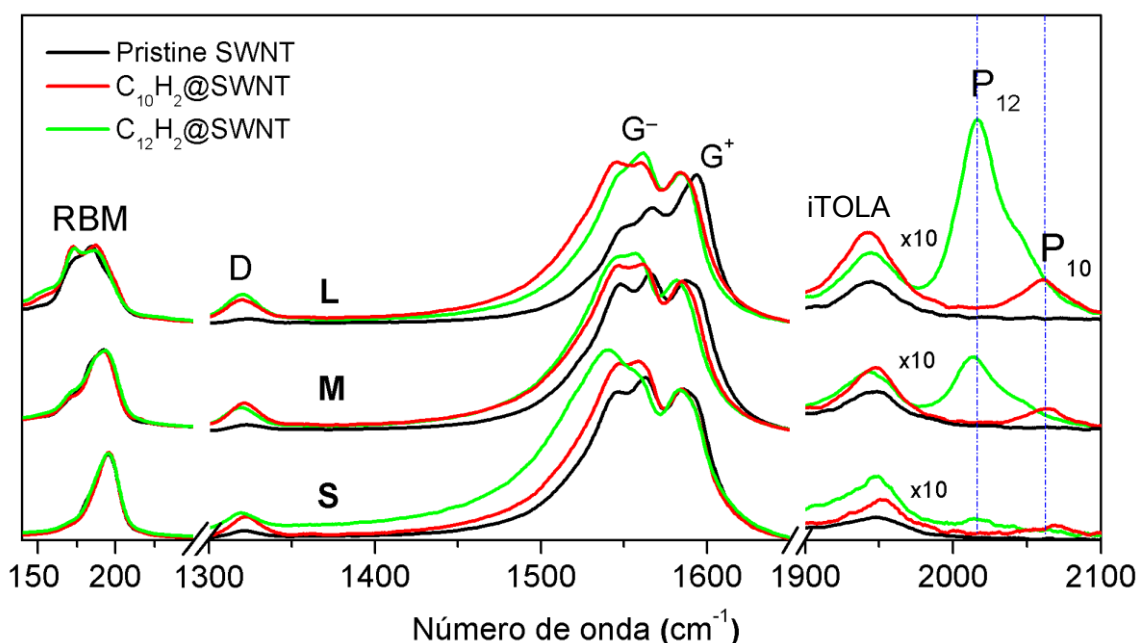
A Figura 5.2 mostra os espectros de RBM obtidos com algumas



**Figura 5.2** – Espectros Raman dos modos RBM para as três distribuições de diâmetros de SWNT em diferentes energias de excitação. A escala superior se relaciona à inferior pela equação  $d_t = 219 / (\omega_{RBM} - 15)$ .

energias de excitação para as amostras de nanotubos L, M e S. A frequência dos picos e a forma da banda RBM dependem da energia de excitação, mas na maior parte dos espectros, a banda RBM das amostras M encontra-se entre as bandas para as amostras L e S.

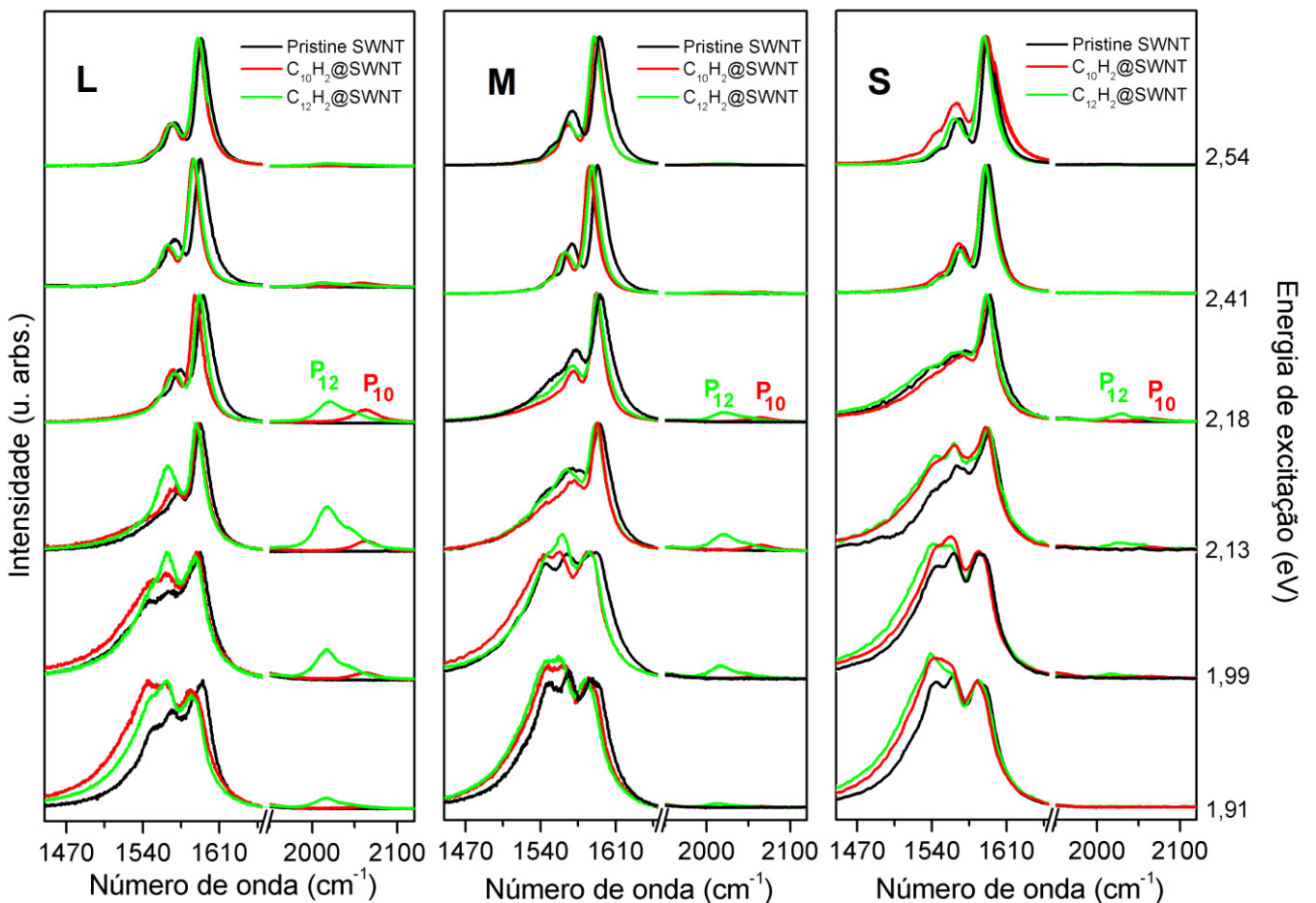
A Figura 5.3 mostra os espectros obtidos com a linha de excitação de 1,92 eV onde podem ser observados as bandas Raman dos nanotubos (RBM, banda D, banda G e iTOLA) e as bandas correspondentes aos modos de estiramento das moléculas  $C_{10}H_2$  e  $C_{12}H_2$ , que estão indexadas por  $P_{10}$  ( $\sim 2064\text{ cm}^{-1}$ ) e  $P_{12}$  ( $\sim 2018\text{ cm}^{-1}$ ), respectivamente. O estudo das poliinas em nanotubos de paredes simples envolveu nove amostras. As curvas em preto, vermelho e verde correspondem, respectivamente, aos espectros para as amostras de nanotubos como crescidos (virgens), que vamos chamar de “pristine”,  $C_{10}H_2@SWNT$  e  $C_{12}H_2@SWNT$ . Os índices L, M e S referem-se aos diâmetros pequenos (S), médios (M) e grandes (L), como dito anteriormente. Todos os espectros foram normalizados pela intensidade da componente  $G^+$  dos nanotubos. Note que as bandas das poliinas são mais intensas para nanotubos de maior diâmetro. Este resultado é consistente com o fato do comportamento



**Figura 5.3** – Espectros Raman obtidos com energia de excitação de 1,92 eV para as amostras de SWNTs pristine (curvas pretas),  $C_{10}H_2@SWNT$  (curvas vermelhas) e  $C_{12}H_2@SWNT$  (curvas verdes) mostrando as bandas D e G entre 1300 e 1600  $cm^{-1}$  e as bandas das poliinas indexadas por  $P_{12}$  e  $P_{10}$  entre 2000 e 2100  $cm^{-1}$ . Os índices L, M, e S denotam SWNTs de diâmetro maior, médio e menor, respectivamente.

ressonante destas bandas estar associado a estados proibidos ativados pela quebra de simetria. Em nanotubos de menor diâmetro, a interação da poliina com o tubo faz com que a molécula se posicione mais próxima do centro do tubo. No caso de nanotubos de maior diâmetro a interação poliina/nanotubo é mais localizada e a molécula tende a se alojar fora do centro do tubo, resultando numa maior quebra de simetria. A Fig. 5.3 mostra também que a forma e a frequência das bandas RBM são pouco sensíveis à presença das poliinas e que há uma considerável intensificação da banda D, além de alterações dramáticas na banda G dos nanotubos quando na presença das poliinas.

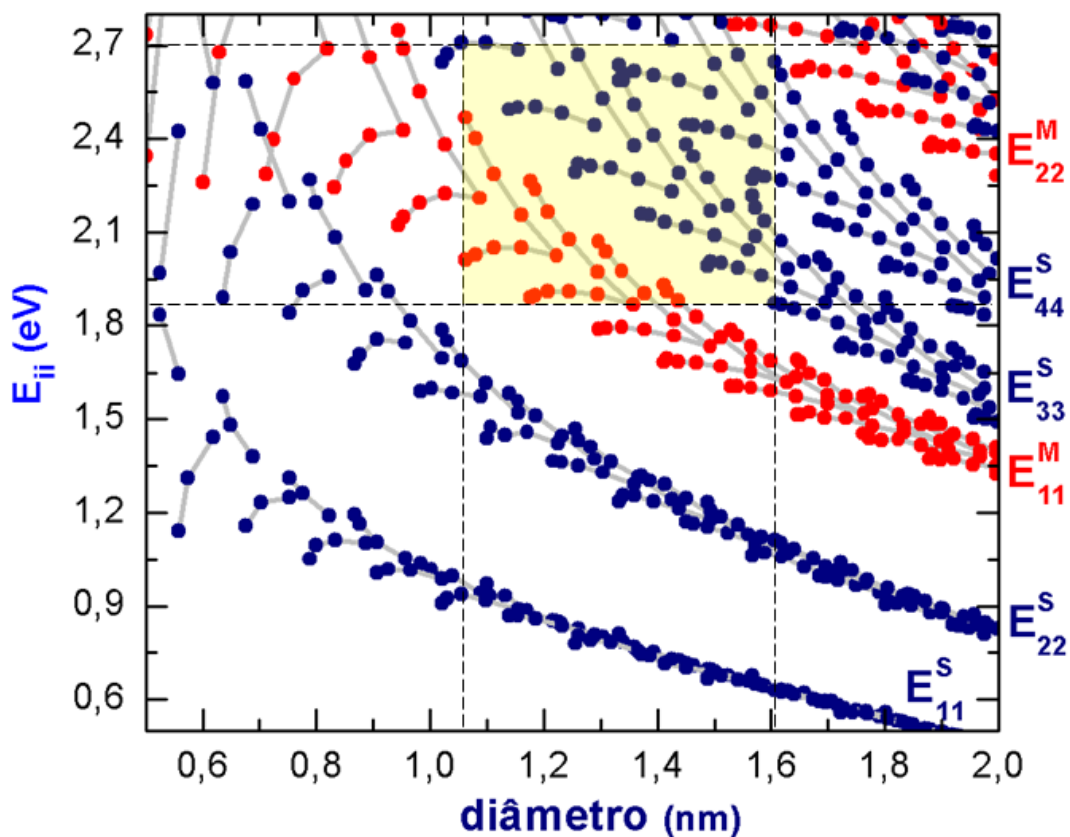
A Figura 5.4 reúne espectros obtidos com diferentes energias de laser para os nanotubos L, M e S, respectivamente, contendo ou não poliinas. Como podemos ver, os espectros são similares qualitativamente quando comparamos



**Figura 5.4** - Espectro Raman para os nanotubos pristine,  $C_{10}H_2@SWNT$  e  $C_{12}H_2@SWNT$  das amostras L, M e S, respectivamente, com diferentes energias de excitação evidenciando as mudanças na banda G e o comportamento ressonante das bandas correspondentes aos modos de estiramento das poliinas.

as três distribuições de diâmetros. Observe que as bandas  $P_{10}$  e  $P_{12}$  se intensificam fortemente para energias de laser entre 1,99 e 2,18 eV. Este comportamento está relacionado com as transições proibidas, citadas anteriormente, ativadas pela quebra de simetria devido às interações da polina com a parede do tubo. Quando comparamos os espectros dos nanotubos pristine com os dos nanotubos hospedeiros, a forma da banda G praticamente não muda nos espectros superiores da Fig. 5.4 (2,18, 2,41, 2,54 eV); há apenas um deslocamento para baixas frequências da banda como um todo. Porém, mudanças significativas na forma da banda G são observadas nos espectros inferiores da Fig. 5.4 (2,13, 1,99 e 1,91 eV) onde a componente  $G^-$  torna-se mais larga e mais intensa para os nanotubos contendo polinas.

Para explicar as mudanças na banda G, observadas em diferentes energias de laser, precisamos considerar a dependência das transições ópticas dos nanotubos com o seu diâmetro. A Figura 5.5 mostra o gráfico de energias



**Figura 5.5** – Gráfico de Kataura que representa a energia das transições ópticas dos nanotubos em função do diâmetro. Em destaque, os nanotubos em ressonância para a faixa de energia e de diâmetros explorados nesta parte do trabalho.

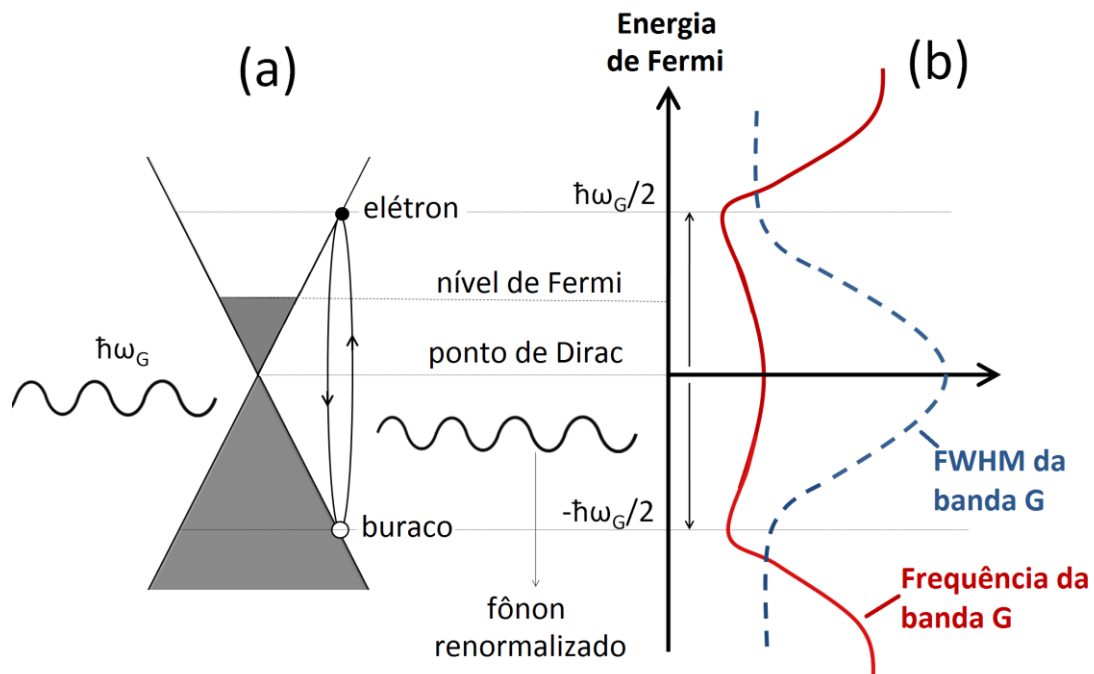
de transições em função do diâmetro dos nanotubo, o chamado gráfico de Kataura [54], em que se encontra sombreada a região que corresponde à faixa de diâmetros de nossas amostras (1,1 a 1,6nm) e a faixa de energia de nossas medidas (1,91 a 2,71 eV). Podemos concluir, do gráfico de Kataura, que os espectros na Figura 5.4 obtidos usando baixas energias (1,91 e 1,99 eV) são predominantemente de nanotubos metálicos, já que estas energias estão em ressonância com as transições  $E_{11}^M$  dos nanotubos metálicos presentes nas amostras. Os espectros medidos com laser de energia mais alta (2,18, 2,41 e 2,54 eV) mostram a contribuição dos nanotubos semicondutores em ressonância com as transições  $E_{33}^S$  e  $E_{44}^S$  enquanto que o espectro em 2,13 eV possui contribuição tanto de nanotubos metálicos quanto de semicondutores. Assim, podemos concluir que as mudanças significativas na forma da banda G quanto à presença das poliinas ocorrem apenas para nanotubos metálicos.

A banda G dos nanotubos metálicos possui uma forma alargada e assimétrica que é muito sensível ao meio. Alguns autores [120, 121] atribuem esta forma a excitações envolvendo acoplamento entre plasmons e fônons, que ocorrem no caso de nanotubos em feixes ou em contato com substratos [121]. Recentemente, o alargamento da banda G nos nanotubos metálicos foi interpretado em termos do acoplamento elétron-fônon que dá origem à anomalia de Kohn [68], que pode ocorrer mesmo em nanotubos isolados [122].

Interpretamos, então, o forte efeito na forma da componente  $G^-$  da banda G em termos de mudanças no nível de Fermi, que tem efeito direto no acoplamento elétron-fônon. Como discutido no capítulo 3 (seção 3.4) e mostrado por diferentes autores [65, 68], a posição e a largura da componente  $G^-$  dos nanotubos metálicos são fortemente dependentes da posição do nível de Fermi devido à possibilidade de criação de pares elétron-buracos mediada por fônons, como mostrado na Figura 5.6 (a). Este processo renormaliza a energia e diminui o tempo de vida do fônon. A Figura 5.6 (b) mostra a renormalização da frequência (linha vermelha cheia) para a componente  $G^-$  em função do nível de Fermi. O acoplamento elétron-fônon diminui o tempo de vida do fônon resultando num alargamento da banda G quando o nível de Fermi se aproxima do ponto de Dirac como mostra a Figura 5.6 (linha azul tracejada).

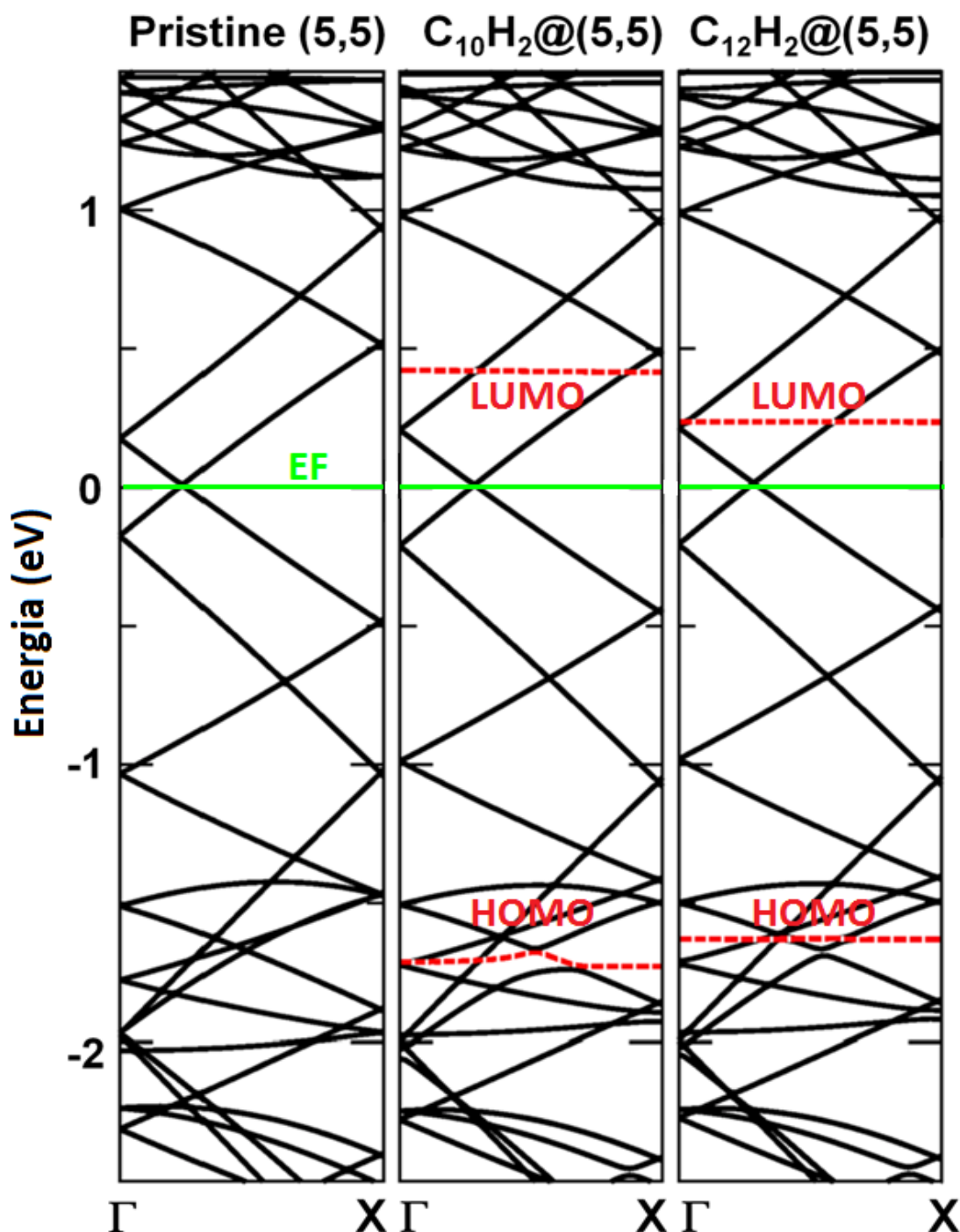
Na Figura 5.4 foi visto que a componente  $G^-$  dos nanotubos metálicos se desloca para frequências mais baixas e se alarga quando eles estão encapsulando as políinas. Considerando o comportamento descrito pela Figura 5.6 (b), podemos concluir que o nível de Fermi dos nanotubos de nossas amostras pristine não está no ponto de Dirac, já que este ponto corresponde ao máximo de alargamento da componente  $G^-$ . Este resultado sugere uma dopagem intrínseca das amostras pristine e que, quando as políinas são encapsuladas, ocorre transferência de cargas entre os dois sistemas, deslocando o nível de Fermi na direção do ponto de Dirac, diminuindo a frequência e alargando a banda G.

Para entender melhor as transferências de carga entre as políinas e os nanotubos metálicos, os nossos colaboradores M. Carneiro e P. Venezuela, da Universidade Federal Fluminense, efetuaram cálculos de primeiros princípios baseados em DFT feitos para as diferentes cadeias de políinas encapsuladas em nanotubos de paredes simples (5,5). Como condições na simulação, eles consideraram a separação lateral entre os centros dos tubos de 4 nm e o comprimento total de 2,224 nm [89]. As estruturas de bandas eletrônicas



**Figura 5.6** – (a) Processo de criação e aniquilação de um par elétron-buraco assistido por um fônon. (b) Frequência (linha vermelha sólida) e largura de linha (linha azul tracejada) para a componente  $G^-$  para nanotubos metálicos em função da posição do nível de Fermi.

obtidas a partir das equações de Kohn-Sham para nanotubos “pristine” (5,5) e os sistemas  $C_{10}H_2@(5,5)$  e  $C_{12}H_2@(5,5)$  são mostradas na Figura 5.7. Claramente podemos ver que os estados HOMO e LUMO das moléculas são muito pouco hibridizados aos estados eletrônicos do nanotubo, indicando que o



**Figura 5.7** - Estrutura eletrônica para SWNT (5,5) pristine (esquerda),  $C_{10}H_2@5,5$  (meio) e  $C_{12}H_2@5,5$  (direita). Os orbitais HOMO (*highest unoccupied molecular orbital*) e o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) das políinas são mostrados em linhas vermelhas tracejadas. As linhas verdes sólidas representam o nível de Fermi dos SWNT não dopados.

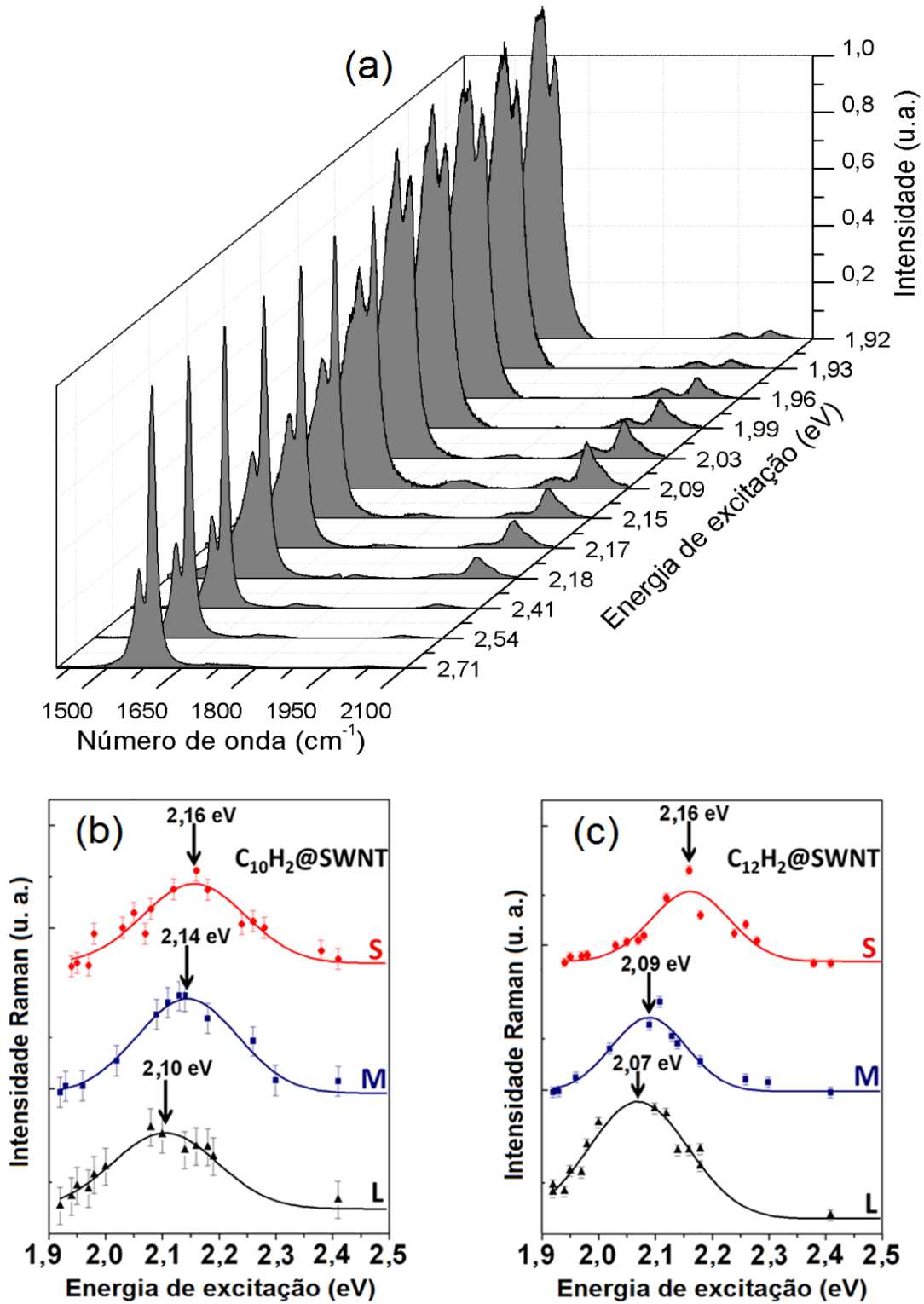
sistema composto é fracamente interagente do ponto de vista químico. As transferências de cargas entre as moléculas e o tubo apenas podem ocorrer se o nível de Fermi do tubo “pristine” (5,5) estiver acima do LUMO ou abaixo do HOMO das moléculas, o que não é o caso para o sistema mostrado na Figura 5.7. Isto reforça a hipótese de que nossas amostras de nanotubos estão dopadas intrinsecamente. Note, na Figura 5.7, que os estados LUMO são mais próximos do ponto de Dirac (nível de Fermi do nanotubo “pristine” não dopado) do que o HOMO. Para se ter uma ideia, no sistema  $C_{12}H_2@(5,5)$ , o LUMO está a apenas 0,2 eV acima do ponto de Dirac enquanto que o HOMO está a 1,6 eV abaixo. Como não esperamos altas dopagens residuais em nossas amostras, acreditamos que as amostras “pristine” são levemente dopadas negativamente (tipo n) e, por esta razão, concluímos que os elétrons são transferidos dos nanotubos para as moléculas encapsuladas. Este resultado está de acordo com cálculos DFT feitos recentemente por Kertesz e colaboradores [86].

## 5.4 – Comportamento Raman ressonante das poliinas

---

A Figura 5.8 (a) mostra uma sequência de espectros para uma das amostras  $C_{12}H_2@SWNT$  em diferentes energias de excitação. Os espectros foram normalizados pelas respectivas componentes  $G^+$  e evidenciam um perfil ressonante bem definido para a banda da poliina. Este comportamento ressonante se repete em todas as amostras e, é quantificado nas Figuras 5.8 (b) e (c) que mostra a intensidade Raman das bandas  $P_{10}$  e  $P_{12}$  para os nanotubos de diferentes diâmetros em função da energia do laser. Os perfis foram ajustados por Gaussianas, onde notamos que os máximos de intensidade que estão associados às energias de transição dependem do diâmetro do nanotubo tanto para  $C_{10}H_2@SWNT$  quanto para  $C_{12}H_2@SWNT$  e se deslocam para valores mais altos com a diminuição do diâmetro médio do tubo. A forma Gaussiana das curvas reflete a distribuição dos diâmetros, e a dependência com o diâmetro médio dos tubos revela o efeito do meio nas energias de transição destas moléculas.

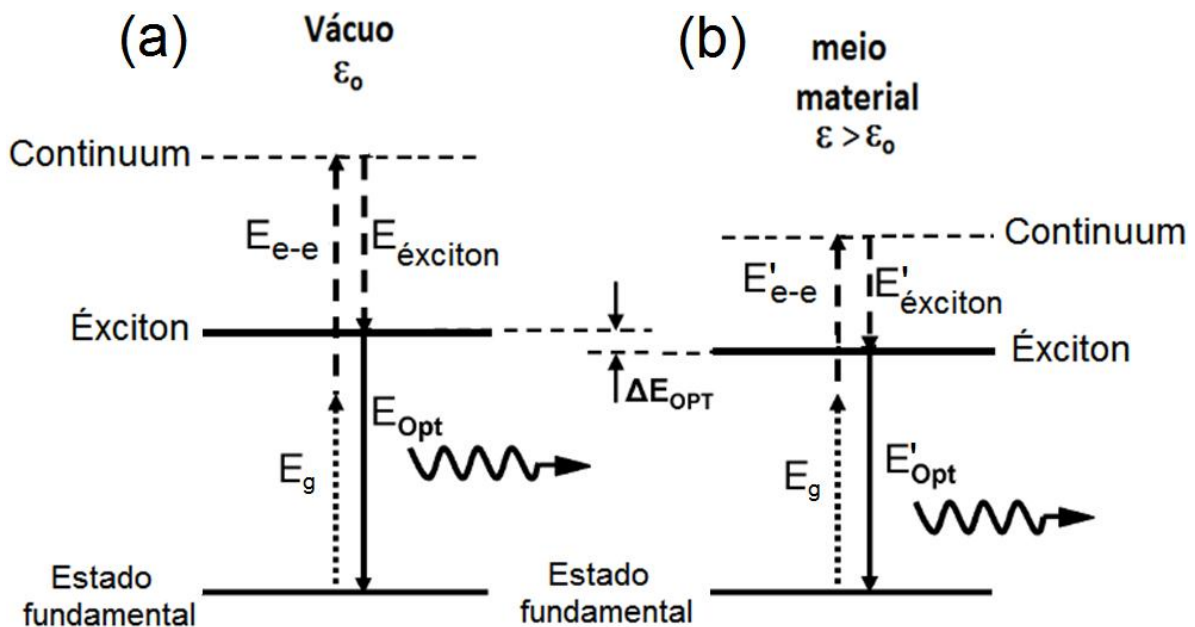
Este efeito pode ser compreendido em termos das mudanças na permissividade elétrica dos nanotubos com o seu diâmetro. A permissividade  $\epsilon$  indica a habilidade de um meio de se polarizar diante de um campo elétrico,



**Figura 5.8** – (a) Sequência de espectros das bandas G e P para a amostra  $C_{12}H_2@SWNT$  em algumas energias de excitação. (b) e (c) Intensidade Raman normalizada das bandas associadas às políinas  $C_{10}H_2$  e  $C_{12}H_2$ , respectivamente, em função da energia de excitação para os nanotubos de diferentes diâmetros.

diminuindo o campo elétrico no seu interior. Quanto mais polarizável for o meio, maior será o valor de sua constante dielétrica ( $\epsilon/\epsilon_0$ ) e conseqüentemente o efeito de blindagem sobre o potencial eletrostático. Como resultado, a separação entre os níveis eletrônicos, assim como a energia de interação elétron-buraco e elétron-elétron normalmente diminuem com o aumento da blindagem, refletindo nas energias das transições ópticas, como mostra a Figura 5.9 [123]. Este efeito é conhecido como solvatocromismo positivo ou normal. Neste contexto, as Figuras 5.8 (b) e (c) mostram que nanotubos de maior diâmetro promovem uma maior blindagem dielétrica das interações coulombianas resultando num maior deslocamento das transições para energias mais baixas.

Quantificar o real valor da constante dielétrica de uma amostra de nanotubos em feixes não é tarefa fácil uma vez que esta grandeza depende de vários fatores como gap eletrônico de cada tubo e a separação entre os tubos [124]. Na literatura são utilizados alguns modelos para estimar a polarizabilidade e conseqüentemente a constante dielétrica dos nanotubos. Cálculos de primeiros princípios mostram que a polarizabilidade longitudinal dos nanotubos isolados varia com o inverso do quadrado do gap eletrônico



**Figura 5.9** – Diagramas de energia para um sistema em vácuo (a) e em um meio material (b). A energia das transições ópticas ( $E_{\text{opt}}$ ) assim como as energias dos estados excitônicos ( $E_{\text{exciton}}$ ) e das interações elétron-elétron ( $E_{e-e}$ ) sofrem influência da permissividade elétrica do meio. Figura adaptada da ref. [123].

enquanto que a polarizabilidade transversa não depende do gap eletrônico nem da quiralidade, mas é proporcional ao raio efetivo em nanotubos de paredes múltiplas, sendo o efeito de blindagem dominado pelo tubo mais externo [124]. Cálculos de *tight binding* estimam haver pequenas diferenças entre as polarizabilidades de nanotubos *zig-zag* e *armchair* e dependências com relação ao raio e ao nível de Fermi dos nanotubos [125, 126]. Maior raio significa um maior número de sub-bandas para contribuir com a blindagem.

Nossas amostras possuem uma extensa gama de quiralidades com diferentes energias de *gap* e uma distribuição de diâmetros consideravelmente larga. Tudo isto se reflete numa constante dielétrica média que acompanha a distribuição de diâmetros e produz o efeito sob as transições ópticas mostrado nas Figuras 5.8 (b) e 5.8 (c); que também mostram que a energia de ressonância é menor para a molécula  $C_{12}H_2$  do que para a  $C_{10}H_2$  quando consideramos nanotubos de mesmo diâmetro. Este resultado está de acordo com cálculos DFT que estimam uma menor energia de ressonância para uma molécula maior [87].

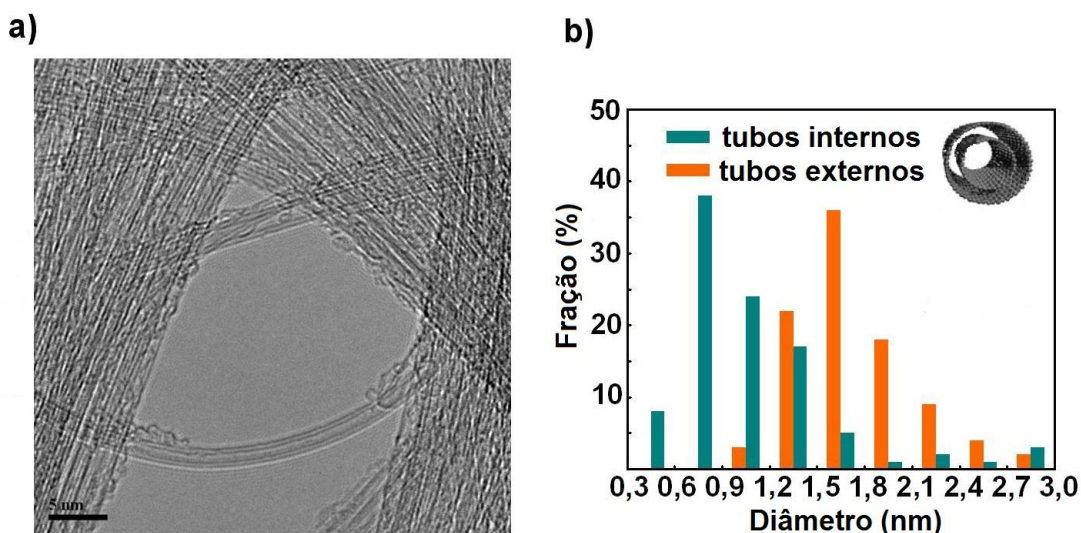
## 5.5 – Poliinas encapsuladas em nanotubos de carbono de paredes duplas

---

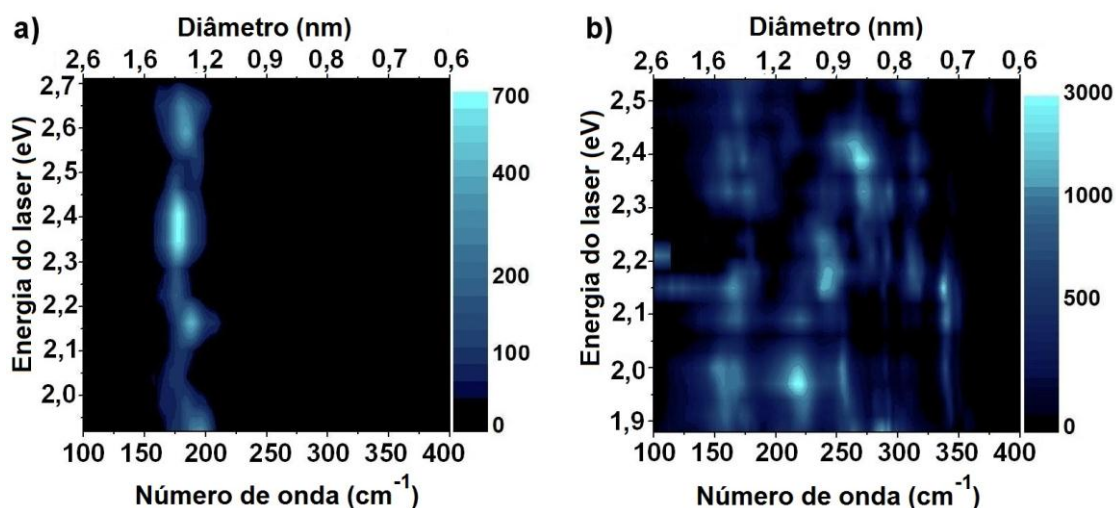
Continuando os estudos das poliinas em sistemas híbridos do tipo poliina@nanotubo, apresentamos agora resultados para poliinas encapsuladas em nanotubos de paredes duplas. As amostras de nanotubos de paredes duplas (DWNT) utilizadas neste estudo foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) que estimou nas amostras uma predominância média de 80% de DWNT além de 1%, 14,8% e 4,2% de nanotubos de paredes múltiplas, triplas e simples, respectivamente. A Figura 5.10 (a) mostra uma imagem de HRTEM dos DWNTs utilizados em nossos experimentos e a Figura 5.10 (b) mostra um histograma para a distribuição de diâmetros para os tubos interno e externo dos DWNT obtida via HRTEM. Estes dados foram medidos e fornecidos pelo grupo do Prof. Shinohara da Universidade de Nagoya, Japão. Podemos ver que os tubos

externos possuem diâmetro médio centrado em 1,5 nm enquanto os tubos internos têm diâmetros médios ao redor de 0,9 nm.

Nesta etapa de nosso estudo, analisamos três amostras: DWNT pristine,  $C_{10}H_2@DWNT$  e  $C_{10}H_2@SWNT-M$ , onde M representa a distribuição de diâmetro média, discutido na seção 5.3. Foram obtidos os perfis de ressonância e traçamos uma correlação entre os resultados para as amostras  $C_{10}H_2@DWNT$  e  $C_{10}H_2@SWNT$ . As Figuras 5.11 (a) e (b) mostram os mapas de ressonância para os modos radiais (RBM) das amostras  $C_{10}H_2@SWNT$  [Figura 5.11 (a)] e  $C_{10}H_2@DWNT$  [Figura 5.11 (b)] que correspondem a espectros obtidos com 23 linhas de lasers na faixa de 1.92 a 2.71 eV. Estes mapas nos permitem obter a distribuição de diâmetros presentes em ambas as amostras. As escalas superiores nas Figuras 5.11 (a) e (b) correspondem aos diâmetros dos nanotubos obtidos através da posição da banda RBM da mesma forma como foi feito com os SWNTs. As intensidades são representadas pela escala à direita das figuras que varia de preto (zero) até o branco (máximo). Note que os diâmetros da amostra de SWNT apresentam uma distribuição entre 1,18 e 1,62 nm com média em torno de 1,35 nm, enquanto que a amostra de DWNT possui uma distribuição larga, confirmando os resultados obtidos por



**Figura 5.10** - (a) Imagens de HRTEM dos DWNTs. presentes na amostra. A barra de escala na parte de baixo da imagem corresponde a 5 nm. (b) Distribuição de diâmetros obtida a partir das imagens de HRTEM. Estas imagens foram cedidas pelo Prof. Shinohara (Nagoya, Japão).



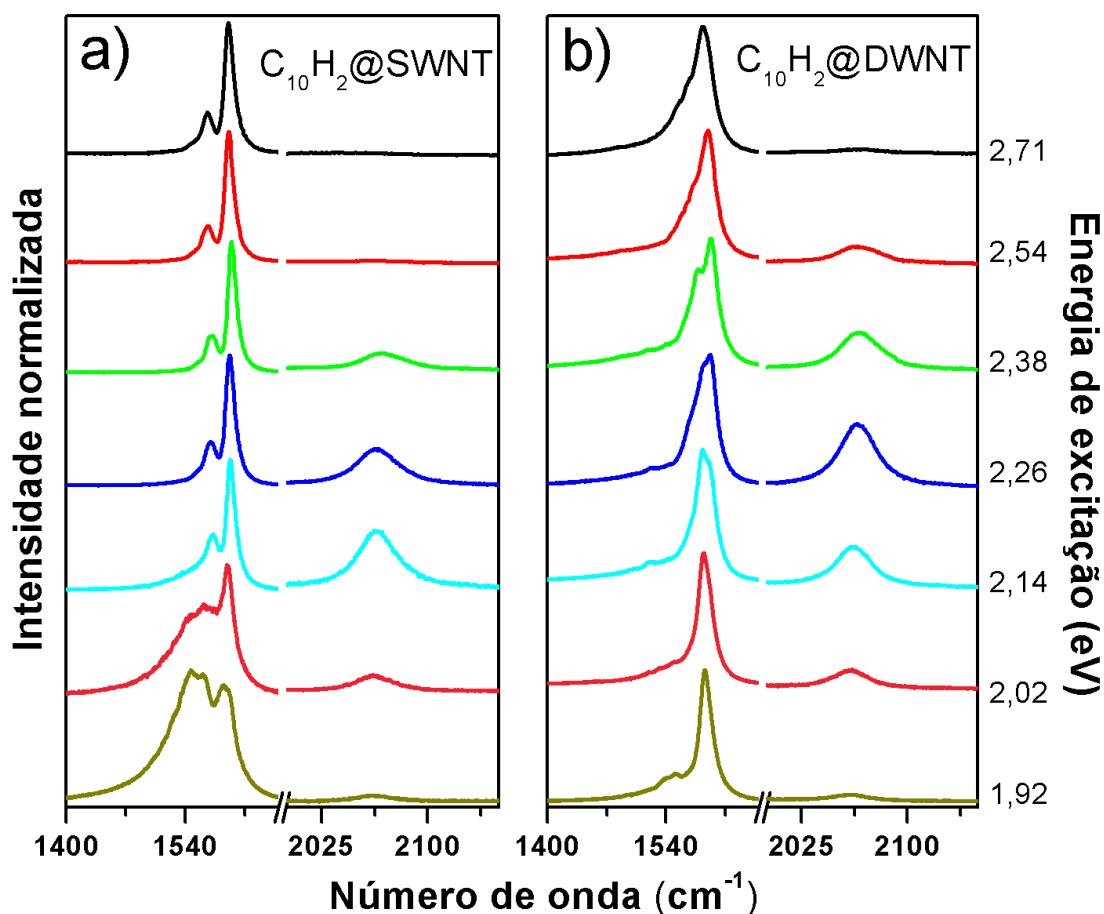
**Figura 5.11** - Mapas Raman do espectro de RBM para as amostras  $C_{10}H_2@SWNT$  (a) e  $C_{10}H_2@DWNT$  (b) obtidos utilizando 23 linhas de laser na faixa de 1,92 a 2,71 eV. As intensidades dos picos de RBM são representadas por uma escala de cor do lado direito dos mapas. A escala superior fornece o diâmetro dos tubos conforme já discutido no texto.

HRTEM da Figura 5.10 (b). Os tubos internos são principalmente os que têm diâmetro menor que 1,2 nm.

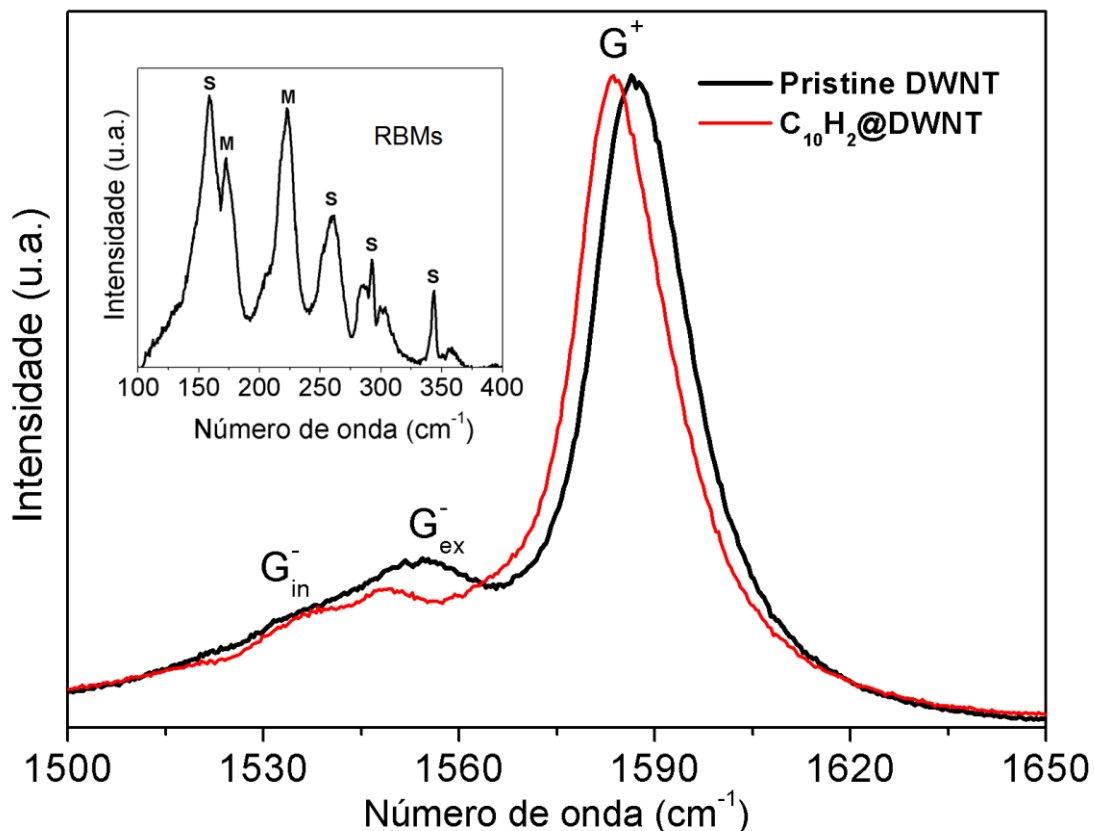
A Figura 5.12 compara alguns espectros Raman das amostras  $C_{10}H_2@SWNT$  [Fig. 5.12 (a)] e  $C_{10}H_2@DWNT$  [Fig. 5.12 (b)] para diferentes linhas de laser, onde podemos ver a banda G entre 1400 e 1650  $cm^{-1}$  e a banda da poliina em torno de 2064  $cm^{-1}$ . Como discutido anteriormente, para a amostra  $C_{10}H_2@SWNT$  [Fig. 5.12 (a)], a forma da banda G mostra que as linhas de laser de energias mais altas  $E_{Laser} \geq 2,14$  eV estão em ressonância com os nanotubos semicondutores enquanto que as linhas em 1,92 e 2,02 eV estão em ressonância com os nanotubos metálicos presentes na amostra. Por outro lado, as bandas G para a amostra  $C_{10}H_2@DWNT$  [Fig. 5.12 (b)] refletem uma mistura de nanotubos metálicos e semicondutores para todas as linhas de laser. O pico correspondente ao modo da poliina em 2064  $cm^{-1}$  apresenta um perfil de ressonância em torno de 2,2 eV para ambas as amostras.

Os DWNTs podem apresentar-se em quatro configurações combinando tubos semicondutores e/ou metálicos separados de aproximadamente 0,33 nm, dependendo do método de fabricação [127, 128]. Assim, os tubos internos e externos têm propriedades elétricas distintas podendo, cada tubo, apresentar ressonância em energias bem diferenciadas. Como os tubos possuem

curvaturas diferentes, a banda G de um DWNT isolado tende a se dividir em pelo menos 3 sub-bandas,  $G_{in}^-$ ,  $G_{ex}^-$  e  $G^+$ . Alguns autores [129, 130] propõem que a componente  $G^+$  seja degenerada uma vez que a constante de força ao longo do eixo dos tubos não deve sofrer efeitos de curvatura. A Figura 5.13 mostra uma comparação entre a banda G das amostras DWNT pristine e  $C_{10}H_2@DWNT$ . A inserção na figura mostra o espectro da banda RBM da amostra de DWNT e os picos indexados por M e S estão relacionados, de acordo com o gráfico de Kataura (Fig. 5.5), aos nanotubos metálicos e semicondutores respectivamente, e evidenciam a contribuições de ambos sobre a banda G dos DWNT. De forma semelhante ao que acontece no caso das amostras  $C_{10}H_2@SWNT$ , a banda G se desloca mais de  $3\text{ cm}^{-1}$  para baixas frequências quando o nanotubo está encapsulando a poliina. Este resultado é uma assinatura de transferência de carga entre os dois sistemas. Porém, o fato



**Figura 5.12** – Espectros Raman para  $C_{10}H_2@SWNT$  (a) e  $C_{10}H_2@DWNT$  (b), obtidos em diferentes linhas de laser, mostrando a região da banda G ( $1400\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ ) e a banda da cadeia  $C_{10}H_2$  ( $2000\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$ ).



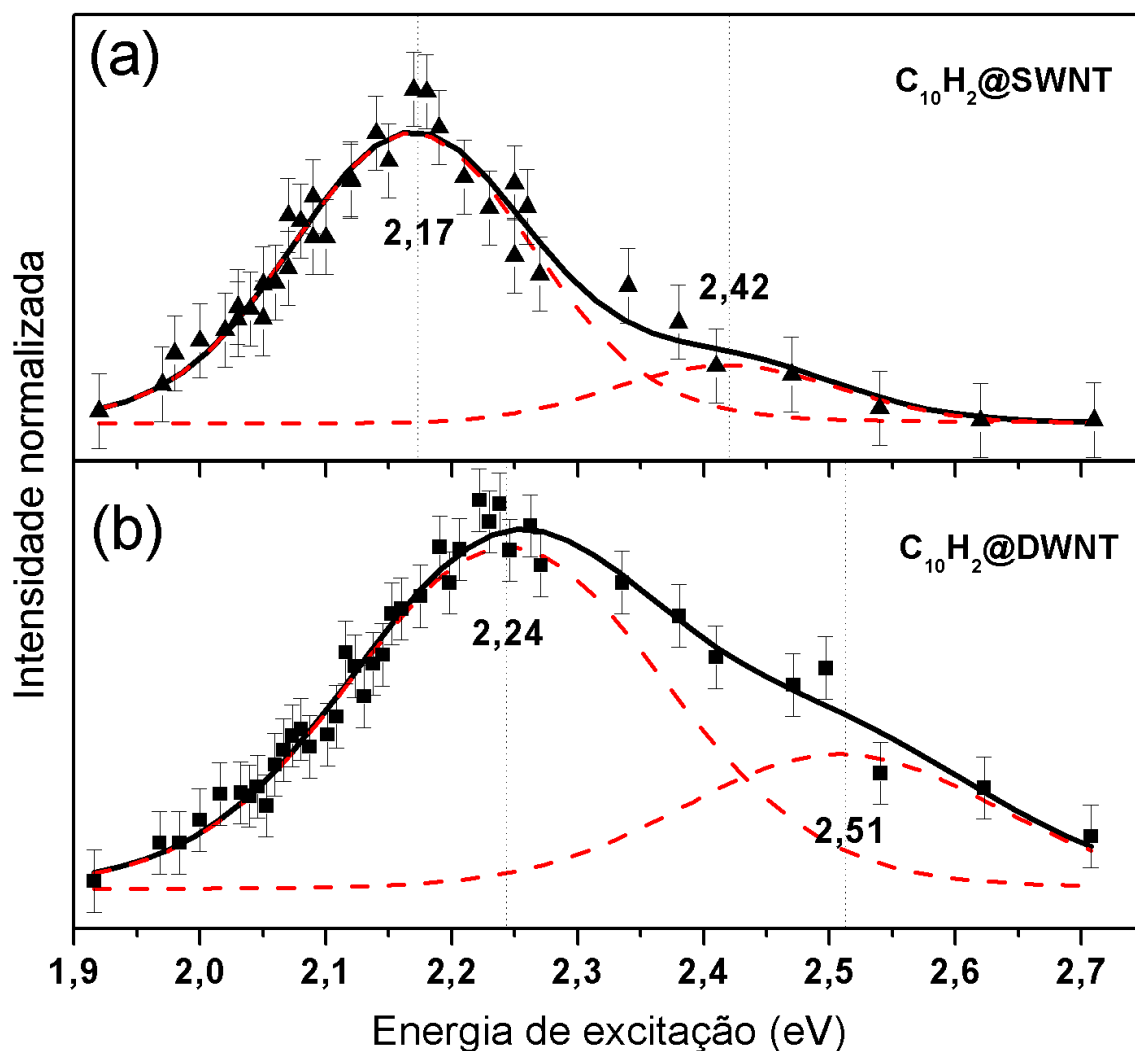
**Figura 5.13** - Banda G para as amostras de nanotubo de paredes duplas com e sem as moléculas de  $C_{10}H_2$ . A inserção na figura a banda RBM para as amostras DWNT onde os picos indexados por M e S estão relacionados aos nanotubos metálicos e semicondutores respectivamente. Todos os espectros foram obtidos com a linha de laser de 647nm (1,92 eV).

do pico da componente  $G^+$  da banda G não se dividir em duas componentes sugere que a transferência de carga envolve tanto o tubo interno como o externo.

A Figura 5.14 mostra a intensidade do pico Raman em  $2064\text{ cm}^{-1}$  em função da energia de excitação tanto para a amostra  $C_{10}H_2@SWNT$  [Fig. 5.14 (a)] quanto para a  $C_{10}H_2@DWNT$  [Fig. 5.14 (b)], normalizadas pelo pico do ciclohexano em  $2858\text{ cm}^{-1}$ . Nas figuras 5.8 (b) e (c) foram mostrados dois perfis de ressonância ajustados apenas por uma única curva associada à ressonância com fótons incidentes. Porém, os resultados da Figura 5.14 foram coletados com intervalos menores de energia, permitindo-nos obter melhor precisão nas análises. Assim, os dados mostrados na Figura 5.14 não podem ser ajustados apenas por uma curva ou pela eq. 2.15. O melhor ajuste foi obtido pela soma de duas curvas do tipo Voigt, que correspondem a uma

convolução Gaussiana de Lorentzianas, refletindo a distribuição estatística dos tubos de diferentes diâmetros. Note que os máximos das curvas Voigt são separados de aproximadamente 0,26 eV, que corresponde à energia do modo de estiramento da poliina, mostrando que as curvas em baixa e alta energias estão associadas com ressonâncias com fótons incidentes e espalhados, respectivamente.

É interessante observar que as curvas Voigts que ajustam o perfil de ressonância para a amostra  $C_{10}H_2@DWNT$  são mais largas (FWHM de 0,30 contra 0,22 eV para SWNT) e deslocadas para energias mais altas quando comparadas ao caso da amostra  $C_{10}H_2@SWNT$ . Este resultado pode ser justificado pelo fato da distribuição de diâmetros para a amostra com os



**Figura 5.14** – Janelas de ressonância para a molécula de  $C_{10}H_2$  encapsulada em nanotubos (a) SWNT e (b) DWNT. Duas curvas Voigts foram usadas para ajuste dos dados. Cada uma delas está associada à ressonância com fótons incidentes e espalhados, respectivamente.

DWNTs ser mais larga do que para a amostra com SWNTs e que, na média, os tubos internos possuem diâmetros abaixo de 1,2 nm de acordo com as Figuras 5.10 e 5.11, que são inferiores ao diâmetro médio de 1,35 nm da amostra de SWNT.

Nossos resultados nos permitem concluir que os efeitos de blindagem estão associados principalmente aos tubos internos, já que uma maior blindagem promove um deslocamento das transições para energias mais baixas, fazendo com que a janela de ressonância para os DWNTs se apresente numa energia menor do que para os SWNT em questão. Logo o efeito de blindagem sobre as transições eletrônicas das polinas no caso dos DWNT é principalmente associado ao tubo interno dos DWNTs.

**CAPÍTULO**

**6**

**CONCLUSÕES E  
CONSIDERAÇÕES FINAIS**

---

Neste trabalho, realizamos estudos por espectroscopia Raman ressonante em amostras de nanotubos quiralmemente enriquecidas e em cadeias lineares de carbono encapsuladas no interior de nanotubos de carbono de paredes simples e duplas.

As amostras de nanotubos quiralmemente enriquecidas foram caracterizadas por meio de mapas de ressonância das bandas RBM, que nos permitiram quantificar e caracterizar as quiralidades dos nanotubos presentes nas amostras. Estas amostras quiralmemente enriquecidas permitiram a obtenção de perfis de ressonância para as componentes da banda G associadas a quiralidades específicas. Estes perfis se apresentaram assimétricos e podem ser ajustados pelo modelo totalmente quântico, como no caso das bandas RBM. O modelo quântico revela que os perfis Raman ressonantes para as componentes da banda G dos nanotubos de carbono envolvem processos com tempos de vida distintos e que, no caso das quiralidades analisadas neste trabalho, o tempo de vida dos processos de espalhamento ressonante com fótons espalhados é sempre menor que para os processos ressonantes com fótons incidentes. O modelo quântico nos permitiu assim ajustar tanto perfis simétricos (bandas RBM) quanto assimétricos (banda G), sem a necessidade das sucessivas aproximações introduzidas ao modelo semi-clássico para ajustar os dados experimentais da banda G.

A banda G' para as amostras de nanotubos quiralmemente enriquecidas apresentou um comportamento dispersivo discreto caracterizado por perfis ressonantes cujos máximos não coincidem com as ressonâncias com fótons incidentes e nem com fótons espalhados. A energia associada aos máximos de ressonância da G' se situam entre estes dois processos. Este fato está associado à baixa densidade conjunta de estados (JDOS) associado a este processo de forma que, para a faixa de energia de excitação utilizada neste trabalho, o processo que maximiza a JDOS e conseqüentemente seleciona os vetores de onda dos fônons relevantes para a banda G' das quiralidades predominantes nas amostras, é o processo em que os fótons incidentes e os fótons espalhados estão ambos em pré-ressonância com as transições  $E_{22}$ .

No estudo utilizando espectroscopia Raman ressonante para as cadeias de  $C_{10}H_2$  e  $C_{12}H_2$  no interior de nanotubos de paredes simples de diferentes diâmetros mostramos que há uma dependência das energias das transições ópticas das moléculas de poliinas com relação ao diâmetro dos tubos. A energia das transições decresce com o aumento do diâmetro do nanotubo. Este efeito é entendido como um desvio solvatocrômico devido a variações na blindagem dielétrica promovida pelos diferentes diâmetros dos nanotubos. Um nanotubo de maior diâmetro blinda mais as transições eletrônicas das cadeias, desviando suas transições ópticas para menores energias. Também observamos mudanças significativas na forma e na frequência da banda G dos nanotubos metálicos quando eles estão encapsulando as poliinas, e este resultado foi interpretado em termos de alterações no acoplamento elétron-fônon, devido à transferência de cargas entre as poliinas e os tubos. Cálculos de primeiros princípios, somados aos nossos resultados experimentais, sugerem uma dopagem intrínseca em nossas amostras e que a transferência de elétrons ocorre dos nanotubos para as poliinas. Foi observado também que o sinal Raman para as poliinas em tubos de maior diâmetro é mais intenso, corroborando o fato de que a transição “proibida” está vinculada a uma quebra de simetria.

A energia das transições proibidas também foi medida para as moléculas de  $C_{10}H_2$  encapsuladas em nanotubos de paredes duplas e comparada ao caso em que estas moléculas são encapsuladas por nanotubos de paredes simples. A distribuição dos diâmetros para os DWNTs é mais larga do que a distribuição para os SWNTs e isto se refletiu no alargamento da janela de ressonância para as transições ópticas. Também pudemos concluir que o efeito de blindagem sobre as transições eletrônicas da poliina é principalmente associado com o tubo interno do DWNT. A transferência de carga entre a molécula e o DWNT também foi observada pelas mudanças na banda G. Nossos resultados sugerem que o tubo externo dos DWNT pode ser modificado, por exemplo, por funcionalização, sem mudanças significativas nas propriedades eletrônicas das cadeias lineares no interior do tubo interno.

Parte dos resultados apresentados aqui proporcionou-nos duas publicações na revista *Physical Review B*: “*Charge transfer and screening*

*effects in polyynes encapsulated inside single-wall carbon nanotubes*” [89] e “*Dielectric screening in polyynes encapsulated inside double-wall carbon nanotubes*” [131], que correspondem essencialmente ao capítulo 5 deste trabalho. Os resultados advindos das amostras de nanotubos de carbono quiralmente enriquecidas estão sendo preparados para publicação que será submetida em breve.

## Referências:

---

- [1] R. P. Feynman, *Caltech Engineering and Science*, 23 (1960) 22.
- [2] H. Boulaiz, P. J. Alvarez, A. Ramirez, J. A. Marchal, J. Prados, F. Rodríguez-Serrano, M. Perán, C. Melguizo e A. Aranega, *International Journal of Molecular Sciences* 12 (2011) 3303.
- [3] A. M. Hunashyal, S. V. Tippa, S. S. Quadri e N. R. Banapurmath, *ISRN Nanotechnology 2011* (2011)
- [4] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J.-S. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. Ri Kim, Y. I. Song, Y.-J. Kim, K. S. Kim, B. Ozyilmaz, J.-H. Ahn, B. H. Hong e S. Iijima, *Nat Nano* 5 (2010) 574.
- [5] E. Oberdörster, *Environ Health Perspect* 112 (2004)
- [6] R. D. Handy, G. Al-Bairuty, A. Al-Jubory, C. S. Ramsden, D. Boyle, B. J. Shaw e T. B. Henry, *Journal of Fish Biology* 79 (2011) 821.
- [7] R. Handy, R. Owen e E. Valsami-Jones, *Ecotoxicology* 17 (2008) 315.
- [8] A. D. Maynard, D. B. Warheit e M. A. Philbert, *Toxicological Sciences* 120 (2011) S109.
- [9] P. Vandenabeele, L. Moens, H. G. M. Edwards e R. Dams, *Journal of Raman Spectroscopy* 31 (2000) 509.
- [10] H. G. M. Edwards, *Spectroscopy* 17 (2002) 24.
- [11] B. Schrader, B. Dippel, I. Erb, S. Keller, T. Löchte, H. Schulz, E. Tatsch e S. Wessel, *Journal of Molecular Structure* 480 (1999) 21.

- [12] M. Claybourn e M. Ansell, Science justice journal of the Forensic Science Society 40 (2000) 10.
- [13] A. D. Jorio, Gene; Dresselhaus, Mildred S., ed., Carbon Nanotubes: Advanced Topics in the Synthesis, Structure, Properties and Applications, Topics in Applied Physics,, Vol. 111, Springer, New York, 2008.
- [14] W. Hayes e R. Loudon, Scattering of light by crystals, John Wiley & Sons, 1978.
- [15] C. V. Raman e K. S. Krishnan, nature 121 (1928) 2.
- [16] O. Sala, Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho, Unesp, 1996.
- [17] M. J. Pelletier, ed., Analytical Applications of Raman Spectroscopy, Blackwell Science Ltd, Michigan, USA, 1999.
- [18] J. R. Ferraro, K. Nakamoto e C. W. Brown, Introductory Raman Spectroscopy, Academic Press, 2003.
- [19] D. A. Long, The Raman effect: A unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules, John Wiley and Sons, 2002.
- [20] M. Cardona e G. Guntherodt, eds., Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation (Topics in Applied Physics), Vol. 50, Springer-Verlag, 1982.
- [21] A. Fazzio e K. Watari, Introdução à teoria de grupos com aplicações em moléculas e sólidos, UFSM, 1998.
- [22] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus e A. Jorio, Group Theory: Application to the Physics of Condensed Matter Springer, 2008.

- [23] R. Loudon, *The quantum theory of light*, Clarendon Press, 1983.
- [24] L. E. Ballentine, *Quantum mechanics: a modern development*, World Scientific, 1998.
- [25] H. A. Szymansky, ed., *Raman Spectroscopy: Theory and practice*, Vol. 2, Plenum Press, 1970.
- [26] T. G. Spiro e P. Stein, *Annual Review of Physical Chemistry* 28 (1977) 501.
- [27] B. B. Johnson e W. L. Peticolas, *Annual Review of Physical Chemistry* 27 (1976) 465.
- [28] W. P. Healy, *Physical Review A* 16 (1977) 1568.
- [29] S. Lee, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 723.
- [30] J. Tang, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 1144.
- [31] A. Albrecht, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 1476.
- [32] H. A. Szymansky, ed., *Raman Spectroscopy: Theory and practice*, Vol. 1, Plenum Press, 1967.
- [33] R. A. Ando, in Instituto de Química, *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [34] M. L. A. Temperini, in Química, *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1977.
- [35] R. J. H. Clark e B. Stewart, *Journal of the American Chemical Society* 103 (1981) 6593.

- [36] R. He, N. G. Tassi, G. B. Blanchet e A. Pinczuk, *Physical Review B* 83 (2011) 115452.
- [37] G. Grosso e G. P. Parravicini, *Solid State Physics*, Academic Press, 2000.
- [38] S. H. Lin e H. Eyring, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 71 (1974) 3802.
- [39] W. Siebrand, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3561.
- [40] J. G. Duque, H. Chen, A. K. Swan, A. P. Shreve, S. Kilina, S. Tretiak, X. Tu, M. Zheng e S. K. Doorn, *ACS Nano* 5 (2011) 5233.
- [41] J. G. Duque, H. Chen, A. K. Swan, E. H. Hároz, J. Kono, X. Tu, M. Zheng e S. K. Doorn, *physica status solidi (b)* 247 (2010) 2768.
- [42] R. Loudon, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 275 (1963) 218.
- [43] W. Peticolas, *J. Chem. Phys.* 52 (1970) 1576.
- [44] M. Cardona, ed., *Light Scattering in Solids I: Introductory Concepts (Topics in Applied Physics)*, Vol. 8, Springer-Verlag, 1983.
- [45] P. Y. Yu e M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*, Springer, Fourth Edition, 2010.
- [46] T. S. Jespersen, *Dissertação de Mestrado*, University of Copenhagen, 2003.
- [47] C. Palmer e E. Loewen, *Diffraction Grating Handbook*, Newport Corporation, 2005.

- [48] S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56.
- [49] S. Iijima e T. Ichihashi, *Nature* 363 (1993) 603.
- [50] M. O'Connell, ed., *Carbon nanotubes : properties and applications*, Taylor & Francis Group, 2006.
- [51] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362 (2004) 2311.
- [52] R. Saito, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press (London), 1998.
- [53] S. Reich, C. Thomsen e J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes Basic Concepts and Physical Properties*, WILEY-VCH, Berlin, Alemanha, 2004.
- [54] C. Fantini, in Departamento de Física, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.
- [55] J. W. Mintmire e C. T. White, *Physical Review Letters* 81 (1998) 2506.
- [56] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka e Y. Achiba, *Synthetic Metals* 103 (1999) 2555.
- [57] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus e M. A. Pimenta, *Physical Review Letters* 93 (2004) 147406.
- [58] A. Bahari e M. Amiri, *Acta Physica Polonica A* 115 (2009) 625.
- [59] M. S. Dresselhaus, A. Jorio e R. Saito, *Annual Review of Condensed Matter Physics* 1 (2010) 89.

- [60] P. Venezuela, M. Lazzeri e F. Mauri, *Physical Review B* 84 (2011) 035433.
- [61] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari e F. Mauri, *Physical Review B* 75 (2007) 035427.
- [62] A. E. Miroshnichenko, S. Flach e Y. S. Kivshar, *Reviews of Modern Physics* 82 (2010) 2257.
- [63] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito e A. Jorio, *Physics Reports* 409 (2005) 47.
- [64] D. L. Mafra, *Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.*
- [65] K.-i. Sasaki, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, H. Farhat e J. Kong, *Physical Review B* 77 (2008) 245441.
- [66] K.-i. Sasaki, H. Farhat, R. Saito e M. S. Dresselhaus, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 42 (2010) 2005.
- [67] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim e A. Pinczuk, *Physical Review Letters* 98 (2007) 166802.
- [68] J. C. Tsang, Freitag M., Perebeinos V., Liu J. e Avouris Ph., *Nat Nano* 2 (2007) 725.
- [69] A. Das, A. K. Sood, A. Govindaraj, A. M. Saitta, M. Lazzeri, F. Mauri e C. N. R. Rao, *Physical Review Letters* 99 (2007) 136803.
- [70] H. Farhat, H. Son, G. G. Samsonidze, S. Reich, M. S. Dresselhaus e J. Kong, *Physical Review Letters* 99 (2007) 145506.
- [71] M. Lazzeri e F. Mauri, *Physical Review Letters* 97 (2006) 266407.

- [72] M. Lazzeri, S. Piscanec, F. Mauri, A. C. Ferrari e J. Robertson, *Physical Review B* 73 (2006) 155426.
- [73] H. Liu, D. Nishide, T. Tanaka e H. Kataura, *Nat Commun* 2 (2011) 309.
- [74] S. Ghosh, S. M. Bachilo e R. B. Weisman, *Nat Nano* 5 (2010) 443.
- [75] M. S. Arnold, A. A. Green, J. F. Hulvat, S. I. Stupp e M. C. Hersam, *Nat Nano* 1 (2006) 60.
- [76] T. Akasaka, F. Wudl e S. Nagase, eds., *Chemistry of nanocarbons*, John Wiley & Sons Ltd, 2010.
- [77] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, L. Lou, S. G. Kim e D. Tománek, *Science* 269 (1995) 1550.
- [78] A. Milani, M. Tommasini, M. Del Zoppo, C. Castiglioni e G. Zerbi, *Physical Review B* 74 (2006) 153418.
- [79] F. Cataldo, ed., *Polyynes : synthesis, properties, and applications*, Taylor & Francis Group, 2006.
- [80] X. Zhao, Y. Ando, Y. Liu, M. Jinno e T. Suzuki, *Physical Review Letters* 90 (2003) 187401.
- [81] H. Ding, T. W. Schmidt, T. Pino, F. Guthe e J. P. Maier, *Physical Chemistry Chemical Physics* 5 (2003) 4772.
- [82] X. Fan, L. Liu, J. Lin, Z. Shen e J.-L. Kuo, *ACS Nano* 3 (2009) 3788.
- [83] C. Fantini, E. Cruz, A. Jorio, M. Terrones, H. Terrones, G. Van Lier, J. C. Charlier, M. S. Dresselhaus, R. Saito, Y. A. Kim, T. Hayashi, H.

- Muramatsu, M. Endo e M. A. Pimenta, *Physical Review B* 73 (2006) 193408.
- [84] K. Hanamura, M. Fujii, T. Wakabayashi e S. Hayashi, *Chemical Physics Letters* 503 (2011) 118.
- [85] J. Kastner, H. Kuzmany, L. Kavan, F. P. Dousek e J. Kuerti, *Macromolecules* 28 (1995) 344.
- [86] M. Kertesz and S. Yang, *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 425.
- [87] L. M. Malard, D. Nishide, L. G. Dias, R. B. Capaz, A. P. Gomes, A. Jorio, C. A. Achete, R. Saito, Y. Achiba, H. Shinohara e M. A. Pimenta, *Physical Review B* 76 (2007) 233412.
- [88] A. Milani, M. Tommasini e G. Zerbi, *Journal of Raman Spectroscopy* 40 (2009) 1931.
- [89] L. G. Moura, L. M. Malard, M. A. Carneiro, P. Venezuela, R. B. Capaz, D. Nishide, Y. Achiba, H. Shinohara e M. A. Pimenta, *Physical Review B* 80 (2009) 161401.
- [90] D. Nishide, H. Dohi, T. Wakabayashi, E. Nishibori, S. Aoyagi, M. Ishida, S. Kikuchi, R. Kitaura, T. Sugai, M. Sakata e H. Shinohara, *Chemical Physics Letters* 428 (2006) 356.
- [91] D. Nishide, T. Wakabayashi, T. Sugai, R. Kitaura, H. Kataura, Y. Achiba e H. Shinohara, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 5178.
- [92] Ruszny, aacute, k, oacute, V. lyomi, uuml, J. rti, S. Yang e M. Kertesz, *Physical Review B* 72 (2005) 155420.

- [93] H. Tabata, M. Fujii e S. Hayashi, *Chemical Physics Letters* 420 (2006) 166.
- [94] H. Tabata, M. Fujii, S. Hayashi, T. Doi e T. Wakabayashi, *Carbon* 44 (2006) 3168.
- [95] M. Tsuji, S. Kuboyama, T. Matsuzaki e T. Tsuji, *Carbon* 41 (2003) 2141.
- [96] M. Tsuji, T. Tsuji, S. Kuboyama, S.-H. Yoon, Y. Korai, T. Tsujimoto, K. Kubo, A. Mori e I. Mochida, *Chemical Physics Letters* 355 (2002) 101.
- [97] T. Wakabayashi, T. Murakami, H. Nagayama, D. Nishide, H. Kataura, Y. Achiba, H. Tabata, S. Hayashi e H. Shinohara, *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics* 52 (2009) 79.
- [98] T. Wakabayashi, H. Nagayama, K. Daigoku, Y. Kiyooka e K. Hashimoto, *Chemical Physics Letters* 446 (2007) 65.
- [99] T. Wakabayashi, H. Tabata, T. Doi, H. Nagayama, K. Okuda, R. Umeda, I. Hisaki, M. Sonoda, Y. Tobe, T. Minematsu, K. Hashimoto e S. Hayashi, *Chemical Physics Letters* 433 (2007) 296.
- [100] Y. Wang, Y. Huang, B. Yang e R. Liu, *Carbon* 44 (2006) 456.
- [101] S. Yang, M. Kertesz, V. Zólyomi e J. Kürti, *The Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 2434.
- [102] F. Cataldo, *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 12 (2004) 619
- [103] F. Cataldo, *Carbon* 42 (2004) 129.
- [104] Z. Wang, X. Ke, Z. Zhu, F. Zhang, M. Ruan e J. Yang, *Physical Review B* 61 (2000) R2472.

- [105] F. Bonaccorso, T. Hasan, P. H. Tan, C. Sciascia, G. Privitera, G. Di Marco, P. G. Gucciardi e A. C. Ferrari, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 17267.
- [106] E. Malić, M. Hirtshulz, F. Milde, A. Knorr e S. Reich, *Physical Review B* 74 (2006) 195431.
- [107] N. Nair, M. L. Usrey, W.-J. Kim, R. D. Braatz e M. S. Strano, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 7689.
- [108] A. Jorio, A. P. Santos, H. B. Ribeiro, C. Fantini, M. Souza, J. P. M. Vieira, C. A. Furtado, J. Jiang, R. Saito, L. Balzano, D. E. Resasco e M. A. Pimenta, *Physical Review B* 72 (2005) 075207.
- [109] J. Jiang, R. Saito, A. Grüneis, S. G. Chou, G. G. Samsonidze, A. Jorio, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* 71 (2005) 205420.
- [110] V. N. Popov, L. Henrard e P. Lambin, *Nano Letters* 4 (2004) 1795.
- [111] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, F. M. Matinaga, M. S. S. Dantas e M. A. Pimenta, *Physical Review B* 63 (2001) 245416.
- [112] A. G. Souza Filho, A. Jorio, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* 65 (2002) 085417.
- [113] A. G. Souza Filho, A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, R. Saito, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, J. H. Hafner, C. M. Lieber e M. A. Pimenta, *Physical Review B* 65 (2001) 035404.

- [114] M. A. Pimenta, E. B. Hanlon, A. Marucci, P. Corio, S. D. M. Brown, S. A. Emedocles, M. G. Bawendi, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Brazilian Journal of Physics* 30 (2000) 423.
- [115] R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, A. Grueneis, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Physica B: Condensed Matter* 323 (2002) 100.
- [116] G. G. Samsonidze, A. R. Saito, D. A. Jorio, E. M. A. Pimenta, E. A. G. Souza Filho, Gr, uuml, F. A. neis, D. G. Dresselhaus e M. S. Dresselhaus, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 3 (2003) 431.
- [117] A. G. Souza Filho, A. Jorio, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. A. Pimenta, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg e R. Saito, *Physical Review B* 67 (2003) 035427.
- [118] G. Ning, N. Kishi, H. Okimoto, M. Shiraishi, Y. Kato, R. Kitaura, T. Sugai, S. Aoyagi, E. Nishibori, M. Sakata e H. Shinohara, *Chemical Physics Letters* 441 (2007) 94.
- [119] B. Li and A. B. Myers, *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 4051.
- [120] C. Jiang, K. Kempa, J. Zhao, U. Schlecht, U. Kolb, Basch, eacute, Thomas, M. Burghard e A. Mews, *Physical Review B* 66 (2002) 161404.
- [121] S. D. M. Brown, A. Jorio, P. Corio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito e K. Kneipp, *Physical Review B* 63 (2001) 155414.
- [122] Y. Wu, J. Maultzsch, E. Knoesel, B. Chandra, M. Huang, M. Y. Sfeir, L. E. Brus, J. Hone e T. F. Heinz, *Physical Review Letters* 99 (2007) 027402.

- [123] A. G. Walsh, A. N. Vamivakas, Y. Yin, S. B. Cronin, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg e A. K. Swan, *Nano Letters* 7 (2007) 1485.
- [124] B. Kozinsky and N. Marzari, *Physical Review Letters* 96 (2006) 166801.
- [125] Y. Li, S. V. Rotkin e U. Ravaioli, *Nano Letters* 3 (2003) 183.
- [126] L. X. Benedict, S. G. Louie e M. L. Cohen, *Physical Review B* 52 (1995) 8541.
- [127] F. Villalpando-Paez, H. Son, D. Nezich, Y. P. Hsieh, J. Kong, Y. A. Kim, D. Shimamoto, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, M. Terrones e M. S. Dresselhaus, *Nano Letters* 8 (2008) 3879.
- [128] F. Villalpando-Paez, L. G. Moura, C. Fantini, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Endo, M. Terrones, M. A. Pimenta e M. S. Dresselhaus, *Physical Review B* 82 (2010) 155416.
- [129] L. Li, F. Li, C. Liu e H.-M. Cheng, *Carbon* 43 (2005) 623.
- [130] F. Li, S. G. Chou, W. Ren, J. A. Gardecki, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, H.-M. Cheng e M. S. Dresselhaus, *Journal of Materials Research* 18 (2003) 1251.
- [131] L. G. Moura, C. Fantini, A. Righi, C. Zhao, H. Shinohara e M. A. Pimenta, *Physical Review B* 83 (2011) 245427.